

# SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE, LIGHT EMITTING APPARATUS AND PRODUCTION METHOD FOR SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE

**Publication number:** WO03021691

**Publication date:** 2003-03-13

**Inventor:** MAEDA TOSHIHIDE (JP); OSHIO SHOZO (JP); IWAMA KATSUAKI (JP); KITAHARA HIROMI (JP); IKEDA TADAAKI (JP); KAMEI HIDENORI (JP); HANADA YASUYUKI (JP); SAKANOE KEI (JP)

**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (JP); MAEDA TOSHIHIDE (JP); OSHIO SHOZO (JP); IWAMA KATSUAKI (JP); KITAHARA HIROMI (JP); IKEDA TADAAKI (JP); KAMEI HIDENORI (JP); HANADA YASUYUKI (JP); SAKANOE KEI (JP)

**Classification:**

- international: **H01L33/00; H01L33/00;** (IPC1-7): H01L33/00; C09K11/59

- European: H01L33/00B3B

**Application number:** WO2002JP08959 20020903

**Priority number(s):** JP20010265540 20010903; JP20010381368 20011214; JP20010381369 20011214; JP20010381370 20011214

**Also published as:**

EP1367655 (A1)  
US7023019 (B2)  
US2005227569 (A1)  
US2004104391 (A1)  
CN1633718 (A)

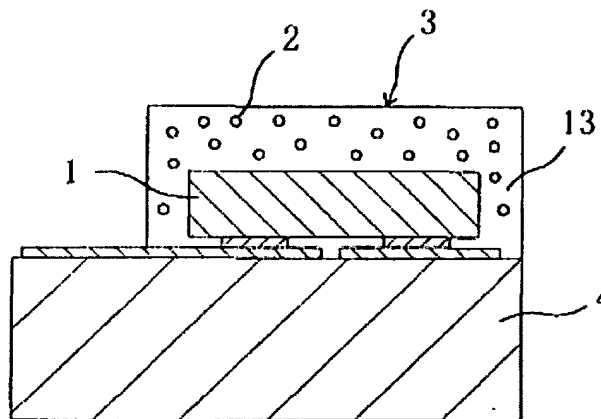
**Cited documents:**

JP2001015187  
JP2000031547  
JP2001228809  
JP2000345152  
JP2000017257  
more >>

**Report a data error here**

## Abstract of WO03021691

A semiconductor light emitting device which is a chip type semiconductor light emitting device comprising a substrate 4, a blue LED 1 mounted on the substrate 4, and a phosphor layer 3 encapsulating the blue LED 1 and consisting of a mixture of yellow phosphor particles 2 and a base material 13 translucent resin. Yellow phosphor particle 2, which absorb a blue light emitted from the blue LED 1 and emit fluorescence having an emission peak in a wavelength region of at least 550 nm and up to 600 nm, are silicate phosphors each mainly consisting of a compound represented by a chemical formula  $\text{Sr}_{1-a_1-b_1-x}\text{Ba}_{a_1}\text{Ca}_{b_1}\text{Eu}_{x_2}\text{SiO}_4$   $0 \leq a_1 \leq 0.3$ ,  $0 \leq b_1 \leq 0.8$ ,  $0 < x < 1$ . Being easy to disperse into resin almost uniformly, the silicate phosphor particles produce a satisfactory white light.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

# (19)대한민국특허청(KR)

## (12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01L 33/00

(11) 공개번호 10-2004-0029313  
(43) 공개일자 2004년04월06일

(21) 출원번호	10-2003-7007224		
(22) 출원일자	2003년05월29일		
번역문 제출일자	2003년05월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2002/008959	(87) 국제공개번호	WO 2003/021691
(86) 국제출원출원일자	2002년09월03일	(87) 국제공개일자	2003년03월13일

(30) 우선권주장	JP-P-2001-00265540	2001년09월03일	일본(JP)
	JP-P-2001-00381368	2001년12월14일	일본(JP)
	JP-P-2001-00381369	2001년12월14일	일본(JP)
	JP-P-2001-00381370	2001년12월14일	일본(JP)

(71) 출원인                    마츠시다 덴끼 산교 가부시카가이샤  
일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006

(72) 발명자                    마에다도시히데  
일본국가고시마켄가고시마시게노히카리가오카2-52-8

                                  오시오쇼조  
일본국오오사카후히라카타시마치쿠즈하1-13-20-401

                                  이와마가츠아키  
일본국오오사카후스이타시센리야마니시4-39-이604

                                  기타하라히로미  
일본국가고시마켄히오키군이주인쵸시모타니구치623

                                  이케다다다아키  
일본국가고시마켄히오키군이주인쵸요엔지1-73-16

                                  가메이히데노리  
일본국후쿠오카켄후쿠오카시니시쿠아타고하마2-3-4-501

                                  하나다야스유키  
일본국후쿠오카켄후쿠오카시사와라쿠모모치하마4-31-10-903

                                  사카노우에게이  
일본국후쿠오카켄후쿠오카시하카타쿠미노시마4-1-62

(74) 대리인                    김영철

심사청구 : 없음

(54) 반도체발광소자, 발광장치 및 반도체발광소자의 제조방법

요약

반도체발광소자는 기판(4)과, 기판(4) 상에 탑재된 청색LED(1)와, 청색LED(1)의 주위를 봉입하는, 황색계 형광체입자(2) 및 모재(13)(투광성수지)의 혼합체로 구성된 형광체층(3)을 구비하는 칩형 반도체발광소자이다. 황색계 형광체입자(2)는, 청색LED(1)가 방출하는 청색 광을 흡수하여 550nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 발광피크를 갖는 형광을 방출하는 것으로, 화학식  $(\text{Sr}_{1-a1-b1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Ca}_{b1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$  ( $0 \leq a1 \leq 0.3$ ,  $0 \leq b1 \leq 0.8$ ,  $0 < x < 1$ )로 표시되는 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체이다. 이 규산염형광체의 입자는, 수지 중에 거의 균일하게 분산되기 쉬우므로, 양호한 백색 광이 얻어진다.

대표도

도 1

색인어

형광체층, 규산염형광체

명세서

기술분야

본 발명은, 청색 발광다이오드(이후, 청색LED라 칭함)와 황색계 형광체를 조합하여 백색 광을 방출하는 반도체발광소자와, 반도체발광소자를 이용한 발광장치 및 반도체발광소자의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

종래, 파장 400nm 이상이며 530nm 이하의 청색 파장영역에 주 발광피크를 갖는 청색LED(엄밀하게는 청색LED 칩)와, 이 청색LED가 방출하는 청색 광을 흡수하여, 녹색에서 황색에 이르는 가시파장범위 내(약 530nm로부터 580nm까지의 범위)에 발광피크를 갖는 형광을 방출하는 무기형광체(이하, 단순히 '형광체'라 함)를 함유한 형광체층을 조합시켜 구성되는 반도체발광소자가 알려져 있다. 이하, 이 명세서에서는, 형광체를 여기시키는 LED의 광을 '여기광'이라 하고, 그 스펙트럼을 '여기광 스펙트럼'이라 하며, 그 강도의 피크를 '여기광 피크'라 한다.

이와 같은 반도체발광소자로는, 예를 들어 일특허 제 2927279호 공보, 일특개평 10-163535호 공보, 일특개 2000-208822호 공보, 일특개 2000-244021호 공보 등에 개시된 반도체발광소자가 있다.

일특허 제 2927279호 공보에는, 질화갈륨계화합물 반도체를 발광층으로 하여, 400nm 이상 530nm 이하의 파장범위에 발광피크를 갖는 청색LED와,  $(\text{RE}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 형광체(단,  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ , RE는 Y, Gd 중에서 선택되는 적어도 1 개의 희토류원소)(이하, 'YAG계 형광체'라 함)를 조합시켜 구성되는 반도체발광소자가 개시되었다.

상기 YAG계 형광체는, 청색LED가 방출하는 청색 광(여기광) 하에서 580nm 부근에 피크를 갖는 고효율의 광(황색 광)을 방출하므로, 상기 특허공보에서는 청색LED가 방출하는 청색 광과 YAG계 형광체가 방출하는 발광의 가색에 의해, 반도체발광소자가 백색 광을 방출하는 백색 반도체발광소자로 되는 것이 기재되었다.

또 일특개평 10-163535호 공보에는, 청색 또는 청보라색의 LED와, 이 LED의 발광을 흡수하여 가시역으로 발광하는 1종류 또는 2종류 이상의 형광체를 조합시킨 백색 반도체발광소자가 개시되었다. 형광체로는, (Zn, Cd)S를 형광체 모체로 하는 청색, 녹색, 황색, 오렌지색, 적색형광체, 및  $(\text{Y, Gd})_3(\text{Al, Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce, Eu}$  형광체가 개시되었다. 여기서, 상기  $(\text{Y, Gd})_3(\text{Al, Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce, Eu}$  형광체도 학술적으로는 YAG계 발광체로 간주되는 형광체이다.

또한 일특개평 10-163535호 공보에는, 청색LED와 YAG계 형광체의 가색으로써, 발광색의 CIE색도도에서의 발광색도점(x, y)이  $0.21 \leq x \leq 0.48$ ,  $0.19 \leq y \leq 0.45$  범위 내로 되도록 한 백색 반도체발광소자가 개시되었다.

또 일특개 2000-208822호 공보, 일특개 2000-244021호 공보에도 청색LED와 YAG계 형광체를 조합시킨 백색 반도체발광소자가 개시되었다. 일특개 2000-244021호 공보에서는, 백색 반도체발광소자가 방출하는 백색 광 중 적색 영역의 광속 부족을 보상하기 위해, YAG계 형광체만이 아니라, 유효포름으로 활성화된 황화스트론튬( $\text{SrS}:\text{Eu}$ ) 적색형광체도 이용한 반도체발광소자가 개시되었다.

여기서, 종래의 YAG계 형광체에서는 조성, 특히 YAG계 형광체를 구성하는 Y(이트륨)원자에 대한 Gd(가돌리늄)원자의 치환량이나, 발광중심이 되는  $Ce^{3+}$ 의 첨가량, 주위온도에 따라, 주 발광피크 파장이 530nm~590nm 정도 사이에서 변화하는 것이 알려져 있으며, Gd 치환량이나 발광중심이 되는  $Ce^{3+}$ 첨가량의 증가, 혹은 주위온도의 상승과 함께 발광피크 파장이 장파장 쪽으로 시프트되는 것이 알려져 있다(예를 들어, 형광체핸드북: 옴사나, 문헌(R.march et and G.O.Mueller: Proceedings of SPIE Vol.3938(2000)pp.30-41) 참조). 단, Gd원자는 Y원자보다 무거우므로, Gd원자의 치환량이 증가함에 따라 YAG계 형광체의 절대비중은 증가한다.

또 Gd원자를 전혀 함유하지 않는  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  형광체(Y에 대한 Ce치환량:0.1~2%)의 절대비중은 4.15~4.55인 것이 알려져 있으며, 실온에서의 발광피크 파장은 530nm(절대비중이 4.15인 형광체)에서 557nm(절대비중이 4.55인 형광체)까지 사이의 파장범위 부근(녹색~황색계의 파장영역)에 있는 것도 알려져 있다(Phosphor Index(니치아(日亞)화학공업(주)), 및 Philips사 카탈로그 발췌).

여기서, 반도체발광소자가 방출하는 광, 특히 백색계 광의 광색 제어에 관해 서 간단히 설명하면, 지금까지 주로 다음의 3 가지 방법으로 광색의 제어가 이루어졌다.

- ① 청색LED가 방출하는 청색 광과 YAG계 형광체가 방출하는 황색계 광의 출력비율을 바꿈으로써, 원하는 광색을 얻는 방법.
- ② 청색LED가 방출하는 청색 광의 색조를 바꿈으로써, 원하는 광색을 얻는 방법.
- ③ 형광체의 조성이나  $Ce^{3+}$  발광중심 첨가량을 바꾸고, YAG계 형광체가 방출하는 황색계 광의 색조를 바꿈으로써, 원하는 광색을 얻는 방법.

이와 같이, 청색LED와 형광체를 조합시켜, 청색LED가 방출하는 청색 광과 형광체가 방출하는 발광의 혼색광을 얻는 종래의 거의 모든 반도체발광소자는, 형광체로서 YAG계 형광체가 이용되고 있다.

여기서, 상기 특허공보, 공개특허공보에서는, 마운트리스에 구성된 칩 부분에 청색LED를 도통 탑재함과 동시에, 상기 칩 내에, YAG계 형광체를 내재시킨 수지로 된 형광체층을 형성한 구조의 반도체발광소자나, 케이싱 내에 청색LED를 배치함과 동시에, 상기 케이싱 내에, YAG계 형광체를 내재시킨 수지로 된 형광체층을 형성한 구조의 반도체발광소자나, 서브마운트소자 위에 플립칩형 청색LED를 도통 탑재함과 동시에, YAG계 형광체를 내재시키는 형광체층을 겸하는 수지 패키지로 플립칩형 청색LED를 봉입한 구조의 반도체발광소자 등이 기재되어 있다.

이와 같은 반도체발광소자는, 조명장치나 표시장치 등의 발광장치용으로 수요가 많은, 백색발광을 얻을 수 있는 반도체발광소자로서 알려진 것이다.

한편, YAG계 형광체 이외의 무기화합물 형광체를 LED와 조합시킨 반도체발광소자도 종래부터 일부 알려져 있다. 예를 들어 일특개 2001-143869호 공보에는  $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$  형광체,  $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$  형광체,  $Mg_2SiO_4:Eu^{2+}$  형광체,  $(BaSr)_2SiO_4:Eu^{2+}$  형광체,  $(BaMg)_2SiO_4:Eu^{2+}$  형광체 등의 규산염형광체를 이용한 반도체발광소자가 기재되어 있다.

또 이 일특개 2001-143869호 공보에서는, LED 발광의 바람직한 파장영역은 430nm 이하, 특히 400~430nm 범위가 바람직한 것으로 기재되어 있다. 또한 일특개 2001-143869호 공보에 기재된 실시예에서도, 343~405nm 파장영역의 광을 방출하는 LED를 이용한 반도체발광소자가 기재되어 있다. 또한 일특개 2001-143869호 공보에서는, 모든 규산염형광체에 대해 녹색형광체로서의 응용예만이 아니라, 무기화합물로 구성된 무기LED보다 유기LED를 이용하는 것이 발광효율 면에서 바람직하다고 기재되어 있다.

즉 상기 일특개 2001-143869호 공보 기재의 발명은, 근자외선을 방출하는 LED와, 적색, 녹색, 청색의 광을 방출하는 무기화합물의 형광체를 조합시켜 구성되는 반도체발광소자에 관한 발명이라 할 수 있다.

여기서 규산염형광체에 대하여 설명하면, 종래,  $(Sr_{1-a3-b3-x}Ba_{a3}Ca_{b3}Eu_x)_2SiO_4$  (단,  $a3, b3, x$ 는 각각,  $0 \leq a3 \leq 1, 0 \leq b3 \leq 1, 0 < x < 1$ 을 만족시키는 수치)의 화학식으로 표시되는 규산염형광체가 알려져 있다. 이 규산염형광체는 형광램프용 형광체로서 검토된 형광체이며, Ba-Sr-Ca의 조성을 바꿈으로써, 발광의 피크파장이 505nm 이상 598nm 이하 정도의 범위 내에서 변화하는 형광체인 것이 알려져 있다. 또 규산염형광체는 170~350nm 범위 내의 광 조사 하에서 비교적 고효율의 발광을 나타내는 형광체인 것도, 문헌(J.Electrochemical Soc.Vol.115, No.11(1968)p p.1181-1184), 또는 문헌(Fluorescent Lamp Phosphors, Kith H.Butler, The Pennsylvania State University Press(1980)pp.270-279) 등에 개시되어 있다.

그러나 상기 규산염형광체에 관한 문헌에는, 규산염형광체가 350nm보다 긴 파장영역, 특히 430nm를 초과하며 500nm

이하의 청색 파장영역에서까지 고효율 발광을 나타내는 것에 관한 기재는 전혀 없다. 때문에 규산염형광체가 상기의 청색 파장영역, 특히 450~470nm 부근의 색순도 좋은 청색 광에 의한 여기에 의해 550nm 이상 600nm 이하의 황록색에서 오렌지색의 파장영역, 특히 YAG계 형광체와 마찬가지로의 황색 광을 방출하는 형광체로서도 기능 할 수 있음은, 지금까지 알려지지 않았다.

이하, 청색LED와 YAG계 형광체를 조합시켜 구성되는 반도체발광소자에 대하여 다시 설명하기로 한다. 상기 일특허 제 2927279호 공보, 일특개평 10-163535호 공보, 일특개 2000-208822호 공보, 일특개 2000-244021호 공보 등에서는, 반도체발광소자에 있어서 형광체층의 두께나 제조방법에 관한 사항도 개시되었다.

예를 들어, 일특허 제 2927279호 공보를 비롯한 동일출원인의 공개특허공보에서는, 형광체층의 모재로서 이용하는 에폭시수지 중에 YAG계 형광체를 혼합분산 시킨 것을, LED칩이 탑재된 마운트리스에 형성된 칩 부분이나, 수지층 케이스의 수 납부에 주입시켜, 에폭시수지를 경화시키는 수법(주입법)으로, LED칩 상에, YAG계 형광체를 함유하는 피복부를 형성하는 것이 기재되었다. 그리고 이들 공보에는, YAG계 형광체를 함유하는 피복부의 두께를 100~400nm로 하는 취지의 기재가 있다.

또 일특개 2000-208822호 공보를 비롯한 동일출원인의 공개특허공보에서는, YAG계 형광체를 에폭시수지 중에 혼합분산 시켜 구성되는 형광체페이스트를 LED칩의 실장면을 제외한 주위에 도포하고, 페이스트를 경화시켜 이루어지는 형광체층을, LED를 피복하는 패키지로서 형성하는 수법이 개시되었다. 이들 공보에는 YAG계 형광체를 함유하는 패키지, 즉 형광체층의 두께를 20~110 $\mu$ m로 하는 취지의 기재가 있다. 이 때, 형광체페이스트를 LED칩의 실장면을 제외한 주위에 도포하는 방법으로서, 포토리소그래피법, 스크린인쇄법, 전사법이 이용되고 있다.

도 7은 종래의 주입법으로 형성된 칩형 반도체발광소자의 일례를 나타내는 단면도이다. 도 7에 나타내는 바와 같이, 이 종래의 반도체발광소자는, 케이스(8)과, 케이스(8) 내에 배치된 청색LED(1)와, 케이스(8) 내 청색LED(1)의 주위를 피복하며 황색계 형광체입자와 수지의 혼연물로 구성된 YAG계 형광체층(3)과, 케이스(8) 내의 YAG계 형광체층(3)을 피복하는 상부피복부(10)를 구비한다.

도 9는 도 7에 나타난 상태의 반도체발광소자 피복부(10)의 단면구조를 나타내는 전자현미경사진이다. 도 10은 케이스(8) 근방의 확대도를 나타내는 전자현미경사진이다. 본 발명자들의 실험에 한해서는, 상술한 주입법으로 형광체층을 형성한 경우에, 도 7, 도 9 및 도 10의 전자현미경사진에 나타난 바와 같이, 피복부를 형성하는 사이에 피복부는, 대체로, YAG계 형광체를 고밀도로 함유하는 형광체층(3)과, YAG계 형광체를 거의 함유하지 않는 상부피복부(10)로 분리된다. 그 주원인은 YAG계 형광체와 수지의 비중차에 기인하여, YAG계 형광체입자(9)가 중력에 의해 피복부의 저부에 침적됨에 있다. 즉, 얻어지는 실질적인 형광체층(3)은, YAG계 형광체입자(9)가 에폭시수지(모재) 전체에 걸쳐 산재된 구조의 것이 아니라, YAG계 형광체입자(9)끼리가 접촉하여 모재 중에 편재하며, 피복부의 저부에 침적되어 내재하게 된다. 여기서, 산재된 상태란, 형광체입자가 형광체층 중에 골고루 균일하게 분산된 상태를 말한다. 형광체층(3)의 실질적인 두께는 상부피복부(10)의 두께보다 얇으며, 10~70 $\mu$ m이다.

여기서, 피복부 중 YAG계 형광체입자의 분포에 대해서는, 예를 들어 재공표특허 WO98-05078호에 '포토루미네센스 형광체의 분포는, 포토루미네센스형광체를 함유하는 부재, 형성온도, 점성도나, 포토루미네센스형광체의 형상, 점성도 분포 등을 조정함으로써 여러 가지 분포를 실현할...'의 기재가 있으며, 모재 중에 YAG계 형광체입자가 균일하게 점재된 구조를 갖는 형광체층 형성의 가능성도 시사되었지만, 실제로 YAG계 형광체와, 개시된 수지류(에폭시수지, 요소수지, 실리콘(silicone))를 이용한 상기 주입법에 의한 이 실험은, 본 발명자들의 추가실험에서는 불가능했다. 만일을 위해, 일특허 제 2927279호 공보의 출원인에 의해 제품화된 반도체발광소자를 입수하여 형광체층의 단면구조를 평가했지만, 형광체층은 YAG계 형광체입자가 모재 중의 전체에 걸쳐 균일하게 산재된 구조의 것이 아니라, 도 9에 나타난 바와 같은 형광체층, 즉 YAG계 형광체입자끼리가 접촉하여 모재 중에 편재하며, 형광체층이 피복부의 저부에 침적되어 형성된 것이었다. 또 형광체 층의 실질적인 두께는 도 9의 전자현미경사진에 나타난 바와 같이 약 70 $\mu$ m이었다.

또한 상술한 포토그래피법이나 전사법을 이용하여 형광체층을 도포하고 패키지로서의 형광체층을 형성하는 방법에 있어서도, 형광체층 형성 중에 중력에 의해 YAG계 형광체입자가 피복부의 저부에 침적된다. 따라서, 얻어지는 실질적 형광체층은, YAG계 형광체입자가 모재 중의 전체에 걸쳐 산재하는 상태가 아니게 되며, 패키지 중의 형광체입자 분포에 불균일함이 생긴다. 또 스크린인쇄법을 이용하여 패키지로서의 형광체층을 형성하면, YAG계 형광체입자의 침적은 완화된 모재 중 전체에 걸쳐 산재하는 구조에 가까운 상태로 되기는 하지만, 형광체입자 분포의 불균일성은 여전히 확인된다. 또한 형성된 형광체층은 발광성능이 낮은 것으로 된다.

이와 같이 종래의 반도체발광소자에는 형광체층 중에서 YAG계 형광체입자끼리 접촉하여 모재 중에 편재된 것이 많으며, 형광체층 중에 형광체입자 분포의 불균일성이 보이는 경향이 있었다. 이상 설명한 종래 반도체발광소자의 형광체층에 관해서 정리하면, 이용하는 형광체는 YAG계 형광체이며, 그 실질적인 두께는 10~70 $\mu$ m, 대부분은 10~30 $\mu$ m이다. 또 형광체층은 모재로서 이용하는 수지 중에 YAG계 형광체를 혼합분산 시킨 것(형광체페이스트)을 경화하여

형성된다.

다음으로 상술한 반도체발광소자 형광체층의 구조와 색 불균일성의 관계 및 종래의 색 불균일성 억제방법에 대하여 설명한다.

청색LED와 형광체를 조합시켜 구성되는 반도체발광소자에 있어서, 종래부터 발광색의 불균일성이 문제시되고, 이를 억제하기 위한 각종 연구가 이루어지고 있다. 그 대부분은 YAG계 형광체입자의 형상, 입자크기, 입도 분포의 최적화, 형광체를 내재시킬 모재의 선택, 형광체페이스트 점성도의 조정이나 건조조건의 최적화 등, 제조비결에 의한 것이다.

한편, 제조비결이 아닌, 형광체층 등의 구조를 근본적으로 개선하기 위한 구체적인 제안도 이루어지고 있다. 예를 들어 일특개평 11-31845호 공보에는, LED칩 상에 에폭시수지를 접착제로서 도포한 후, 이 접착제 위에 YAG계 형광체입자를 부착시키고, 또 과잉 부착된 YAG계 형광체입자를 가스분사에 의해 제거하는 수법으로 YAG계 형광체층의 두께를 균일화하여, 반도체발광소자의 발광 색 불균일함을 억제하는 방법이 기재되어 있다. 또 일특개 2000-208822호 공보에는, 청색LED의 실장면을 제외한 주위에, 형광체층(광 투과성의 파장변환층)을 청색LED를 피복하는 패키지로 형성하고, 청색LED의 바깥쪽 윤곽면으로부터의 패키지 두께가 발광방향의 전 방위에서 거의 동등해지도록 하고, 형광체층의 두께를 균일화하여 색 불균일성을 억제하는 방법이 기재되어 있다. 또한 일특개 2001-177158호 공보에는, 형광체층의 표면을, 주 광 추출면과 평행하게 되도록 연마하여 창성하는 방법도 기재되어 있다.

#### - 해결과제 -

이미 설명한 바와 같이 종래의 반도체발광소자에서는, 황색계 형광체로서 YAG계 형광체를 이용함에 기인하여, 형광체층 형성 중에 YAG계 형광체입자가 중력에 의해 피복부의 저부에 침적되므로, 피복층은, 형광체입자끼리가 접촉하여 모재 중으로 편재하는 형광체층과, YAG계 형광체를 거의 함유하지 않는 상부피복층으로 분리된다. 또 YAG계 형광체입자끼리 접촉할 정도가 아니더라도, 모재 중에서 형광체입자 분포의 편재가 큰 형광체층이 된다. 이 원인은 반드시 명확하지는 않지만, 적어도 형광체와 모재의 비중차가 하나의 원인으로써 생기는 것이다.

여기서, 형광체의 조성에 따라 약간 다르기는 하지만, 앞에서 설명한 바와 같이 Gd원자를 전혀 함유하지 않는  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  형광체(Y에 대한 Ce치환량:0.1~2%, 실온에서의 주발광 피크파장:530~557nm)의 절대비중이 4.15~4.55이기는 하지만, 발명자들의 평가에 의하면, 양호한 황색계 광을 얻기 위해 Y의 일부가 Gd에 의해 치환된, 적어도  $(Y_{0.7}Gd_{0.28}Ce_{0.02})_3Al_5O_{12}$  형광체(주발광 피크파장: 565nm)의 절대비중의 측정결과는 4.98이며,  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  형광체의 일부가 Gd에 의해 치환된 형광체는 모두 4.65를 초과하는 무거운 것이었다(도 48 참조).

여기서, 상기 (Zn, Cd)S를 형광체 모체로 하는 황화물 형광체는, Cd을 함유함으로써 560nm 정도 이상의 파장대역에 주 발광피크를 갖는 황색계 광을 방출할 수 있는 형광체이며(예를 들어, 형광체핸드북, 형광체동학회편, 음사, 248페이지 참조), 절대비중은 4.13 정도로 가벼운 것으로 알려져 있다(Phosphor Index(니치아(日亞)화학공업(주)) 참조). 단, 청색 광(여기광)의 조사에 의한 발광효율이 낮을 뿐만 아니라, 유해한 Cd을 함유하므로, 제조·취급·보관 등이 매우 어렵다.

이와 같이 종래의 반도체발광소자는, 형광체층 중에서 형광체입자 분포의 편재가 있기 때문에, 발광에 불균일함이 발생하여 제품 수율이 낮다는 문제점이 있다. 이 발광 불균일성의 문제는, YAG계 형광체를 이용하여 구성된 종래의 반도체발광소자에 공통적으로 존재하며, 적색광의 부족을 보상하기 위해 적색형광체를 추가로 사용한 반도체발광소자나, 시감도를 높이기 위해 녹색형광체를 추가로 사용한 반도체발광소자에서도 존재한다.

또 종래의 반도체발광소자에는, 다른 시점에서 본 문제점도 있다. 종래의 반도체발광소자 중, 형광체입자끼리가 접촉하여 편재되는 형광체층을 갖는 것으로는, 형광체층이 청색LED의 청색 광을 흡수하여 감쇄시키기 쉬운 결과, LED의 청색 광과, YAG계 형광체 황색계 광의 가색에 의해 얻어지는 백색계 광의 광속이 부족하다는 문제가 있다.

또한 YAG계 형광체는, 청색LED가 방출하는 410nm 이상 530nm 이하 범위에 있는 청색 광의 조사를 받아, 청색 광을 높은 변환효율로 550nm 이상 600nm 이하의 범위에 있는 황색계 광으로 변환시키는 청색 광 여기형광체(청색광으로 여기되는 형광체)이다. 이 때문에, 이와 같은 YAG계 형광체를 이용하여 구성된 종래의 백색 반도체발광소자에 있어서는 변환효율이 높은 YAG계 형광체의 사용량이 적게 들기 때문에, 형광체층의 실질적인 두께는 10~70 $\mu m$ 이며, 실용적 반도체발광소자의 대다수가 10~30 $\mu m$ 의 얇은 형광체층이 된다. YAG계 형광체입자의 크기(중심입경)가 대략 5~20 $\mu m$ 이고 형광체층의 실질적인 두께가 얇을 경우, 겨우 수 개~십 수 개의 입자에 의해 형광체층의 두께가 실질적으로 확보되므로, 형광체층의 표면에 생기는 아주 작은 표면요철에 의한 영향이 크며, 발광의 불균일성이 커진다. 이에 반해, YAG계 형광체의 형광체농도(형광체중량/(형광체중량+ 수지중량))를 통상의 5~10 중량%보다 내리고, 5 중량% 미만으로 하여 형광체층의 실질적인 두께를 두껍게 하고자 하면, 반도체발광소자의 배광특성이 나빠진다.

이와 같은 색 불균일성의 억제에 관해서, 종래 여러 가지로 고안되었지만, 아직 충분한 해결책은 발견되지 않고 있

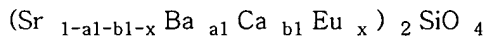
며, 반도체발광소자의 제품 수율이 낮다는 문제를 여전히 안고있는 실정이다. 또 색 불균일성의 문제뿐 아니라, YAG계 형광체 황색계 광의 발광피크 파장이 약 550nm 이상 590nm 이하의 범위 내로 한정되므로, 상기 반도체발광소자, 특히 백색계 광을 방출하는 반도체발광소자 광의 색 표현범위가 좁다는, 색 제어상의 어려움도 있다. 이는 반도체발광소자가 방출하는 광의 색이, 청색LED가 방출하는 청색 광과, YAG계 형광체가 방출하는 황색계 광과의 가색에 의해 결정됨에 의한다.

또, 이와 같은 종래의 반도체발광소자를 사용한 발광장치에서는, 발광장치에서도 색 불균일성이 발생하기 쉽다는 문제나, 이에 기인하여 발광장치의 제품 수율이 낮다는 문제가 있다. 또한 반도체발광소자의 제품수율이 낮기 때문에 발광장치의 제조원가가 높아진다는 문제가 있다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 청색발광소자와 형광체를 조합시켜 이루어지는 반도체발광소자의 색 불균일성을 억제하고, 색의 불균일함이 적은 반도체발광소자나 반도체발광장치, 특히 종래의 YAG계 형광체와 청색발광소자를 조합시킨 백색 반도체발광소자와 동등 이상의 높은 광속을 나타내는 백색 반도체발광소자 및 색 불균일성이 적은 고휘도의 발광장치를 제공하는 데에 있다.

본 발명의 반도체발광소자는, 광 추출면을 가지며, 이 광 추출면으로부터 청색 광을 방출하는 적어도 1 개의 청색발광소자와, 상기 청색발광소자의 적어도 상기 광 추출부를 피복하도록 형성되며, 상기 청색발광소자가 방출하는 청색 광을 흡수하여 황색계 형광을 방출하는 황색계 형광체를 함유하는 형광체층을 구비하는 반도체발광소자이며, 상기 황색계 형광체는 하기의 화학식



$$(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

로 표시되는 적어도 1 종류의 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체이다.

여기서, 상기 청색발광소자는, 양호한 백색 광을 방출하는 반도체발광소자를 얻을 수 있는 관점에서, 430nm를 초과하며 500nm 이하, 바람직하게는 440nm 이상 490nm 이하, 더 바람직하게는 450nm 이상 480nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 청색발광소자인 것이 바람직하다. 또 상기 황색계 형광체는, 550nm 이상 600nm 이하, 바람직하게는 560nm 이상 590nm 이하, 더 바람직하게는 565nm 이상 585nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 형광을 방출하는 황색계 형광체인 것이 바람직하다.

또한 상기 화학식에 있어서 a1, b1, x의 수치는 형광체의 열에 대한 결정의 안정성, 발광특성의 내열성, 황색계 발광의 발광강도, 및 광색의 관점에서, 바람직하게는 각각,  $0 < a1 \leq 0.2$ ,  $0 < b1 \leq 0.7$ ,  $0.005 < x < 0.1$ 이며, 더 바람직하게는 각각,  $0 < a1 \leq 0.15$ ,  $0 < b1 \leq 0.6$ ,  $0.01 < x < 0.05$ 이며, 가장 바람직하게는 각각,  $0.01 \leq a1 \leq 0.1$ ,  $0.001 \leq b1 \leq 0.05$ ,  $0.01 < x \leq 0.02$ 이다.

도 8은 규산염형광체 및 YAG계 형광체의 여기광스펙트럼과 발광스펙트럼을 나타내는 도이다. 도 8에 나타내는 바와 같이, 규산염형광체는 250~300nm 부근에 여기광피크를 가지며, 100~500nm의 넓은 파장범위 내의 광을 흡수하여, 550~600nm의 황녹색~황색~오렌지색 파장영역에 발광피크를 갖는 황색계의 형광을 방출하는 황색계 형광체이므로, 상기 청색발광소자와 조합시키면, 청색발광소자의 청색 광과, 황색계 형광체 형광의 가색에 의한 광을 방출하는 반도체발광소자가 된다.

여기서, 상기 규산염형광체의 조성범위와 결정구조 및 발광색의 관계, 황색계 광을 방출하는 상기 규산염형광체의 특성 등에 대하여 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다. 첫째로, 상기 규산염형광체의 화학식에서 a1과 b1의 수치가 모두 0에 가까울 경우에는, 단사정계 규산염형광체, 또는 사방정계와 단사정계가 혼재된 규산염형광체로 되기 쉽다. 둘째로, a1의 수치가 상기 가장 바람직한 범위에서 큰 쪽으로 벗어나고, b1의 수치가 0에 가까울 경우에는,  $\text{Eu}^{2+}$  이온 주위의 결정장(Crystal Field)이 약해진다. 셋째로, a1의 수치가 0에 가깝고 b1의 수치가 상기 가장 바람직한 범위에서 큰 쪽으로 벗어난 경우에는, 단사정계 결정구조를 갖는 규산염형광체로 되기 쉽다. 넷째로, a1 수치가 b1 수치가 모두 상기 가장 바람직한 범위에서 큰 쪽으로 벗어나고,  $1-a1-b1-x$ 의 수치가 0에 가까울 경우에는, 육방정계(Hexagonal) 결정구조를 갖는 규산염형광체로 되기 쉽다. 또 상기 제 1~제 4의 어느 경우라도, 녹색 빛을 띤 형광체로 되어 황색의 색 순도가 나쁜 발광으로 될 경우가 있다. 또한 x의 수치가 상기 가장 바람직한 범위에서 작은 쪽으로 벗어난 경우에는,  $\text{Eu}^{2+}$  발광중심농도가 낮기 때문에 규산염형광체의 발광강도가 약해지고, x의 수치가 상기 가장 바람직한 범위에서 큰 쪽으로 벗어난 경우에는,  $\text{Eu}^{2+}$  이온에 의한 농도소광이나 자기흡수에 의해 발광강도가 약해질 뿐 아니라, 규산염형광체의 주위 온도 상승과 함께 발광강도가 저하한다는 온도소광이 발생할 우려가 있다.

또 상기 규산염형광체는 도 8에 일례로서 나타내는 YAG계 형광체의 여기광스펙트럼과 비교하여 알 수 있는 바와 같이, 430nm를 초과하며 500nm 이하의 파장범위 내 청색 광의 여기하에서, 발광효율이 낮은(예를 들어 470nm 여기에서는 YAG계 형광체의 절반의 발광강도) 형광체이므로, 예를 들어 청색발광소자의 청색 광과 황색계 형광체 황색 광의 가색에 의한 백색 광을 방출하는 백색 반도체발광소자에서 동일 광색을 얻고자 할 경우, YAG계 형광체를 이용하는 경우보다 규산염형광체를 이용하는 경우 쪽이 형광체 사용량이 많아지므로, 형광체층 두께가 상대적으로 두꺼워진다. 그 결과, 형광체층의 표면에 발생하는 요철에 의한 영향이 적은 형광체층이 되며, 형광체층 두께의 변동이 실질적으로 적어져, 발광의 색 불균일성이 적은 반도체발광소자가 된다.

상기 청색발광소자는, 청색발광다이오드, 레이저다이오드, 면발광 레이저다이오드, 공명공진기 발광다이오드(Resonant cavity light emitting diode), 무기 일렉트로루미네센스소자 및 유기 일렉트로루미네센스소자 중에서 선택된 소자인데, 반도체발광소자의 고 출력화나 장수명화의 면에서 보면, 발광다이오드, 레이저다이오드, 면발광 레이저다이오드, 공명공진기 다이오드 등이 우수하다.

상기 황색계 형광체의 Ca조성비(b1)는,  $0 \leq b2 \leq 0.6$  범위에 있는 조성비(b2)인 것이 바람직하다.

여기서 b2의 수치는, 형광체의 열에 대한 결정의 안정성, 발광특성의 내열성, 황색계발광의 발광강도, 및 광색의 관점에서, 바람직하게는  $0 < b2 \leq 0.4$ 이고, 더 바람직하게는  $0 < b2 \leq 0.3$ 이며, 가장 바람직하게는  $0.001 \leq b2 \leq 0.05$ 이다.

사방정계 결정구조를 갖는 상기 조성범위 내 규산염형광체는, 상기 청색 광 여기 하에서 고 효율이며 황색순도가 양호한 황색계 광을 방출하므로, 반도체발광소자가 방출하는 광이 고 광속이 될 뿐만 아니라, 백색순도가 양호한 백색계 광이 된다.

또 반도체발광소자에 있어서 청색발광소자를, 질화갈륨계화합물 반도체, 셀렌화아연 반도체 및 산화아연 반도체 중 어느 하나의 청색 무기발광소자로 해도 된다. 이와 같은 청색 무기발광소자, 특히 질화갈륨계화합물 반도체로 구성된 발광층을 갖는 청색발광소자는 높은 발광효율을 나타내므로, 이와 같은 청색 무기발광소자, 특히 질화갈륨계화합물 반도체로 구성된 발광층을 갖는 청색발광소자와 상기 규산염형광체를 조합시키면, 고 광속의 광을 방출하는 반도체 발광소자가 얻어진다.

또한 반도체발광소자에 있어서, 반도체발광소자가 방출하는 발광 발광색의 CIE 색도도에서의 발광색도점(x, y)을,  $0.21 \leq x \leq 0.48$ ,  $0.19 \leq y \leq 0.45$ 의 범위로 해도 된다.

이 색도범위는 백색을 광범위하게 포함하므로, 상기 반도체발광소자가 방출 하는 광색을 이 색도 범위로 하면, 수요가 많은 백색 반도체발광소자가 얻어진다.

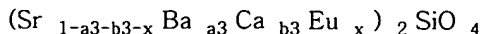
또 파장 600nm를 초과하며 660nm 이하의 적색계 영역에 발광피크를 갖는 적색계 형광체를 추가로 구비해도 된다.

이와 같이 하면, 황색계 형광체만으로는 보상할 수 없는 적색 발광성분을, 적색계 형광체가 보상하므로, 반도체발광소자가 방출하는 광이 적색 발광성분을 많이 포함하게 된다.

또한 파장 500nm 이상 550nm 미만의 녹색계 영역에 발광피크를 갖는 녹색계 형광체를 추가로 구비해도 된다.

이와 같이 하면, 황색계 형광체만으로는 보상할 수 없는 시감도 높은 녹색 발광성분을 녹색계 형광체가 보상하므로, 반도체발광소자가 방출하는 광이 녹색 발광성분을 많이 포함하게 되어, 반도체발광소자가 방출하는 광, 특히 백색 광이 시감도 높은 백색 광이 된다. 황색계 형광체에 대하여 적색계 형광체 및 녹색계 형광체를 조합시켜도 된다.

또 상기 녹색계 형광체는, 하기 화학식



( $0 \leq a3 \leq 1$ ,  $0 \leq b3 \leq 1$ ,  $0 < x < 1$ )

으로 표시되는 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체인 것이 바람직하다. 이와 같이 하면, 상기 녹색계 형광체의 조성이나 결정구조가, 황색계 광을 방출하는 상기 규산염형광체와 비슷한 것이 되므로, 녹색계 형광체를 함유하는 반도체발광소자의 색 불균일이 비교적 적은 것이 될 뿐만 아니라, 반도체발광소자의 제조공정 등에서도, 새로운 기술을 도입할 필요가 없이, 간단한 공정으로 제조할 수 있게 된다.

또한 550nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 발광피크를 갖는 황색계 광을 방출하는, 복수의, 조성이 서로 다른 상기 규산염형광체를 형광체 중에 함유하도록 해도 된다. 이와 같이 하면, 청색발광소자가 방출하는 청색 광과, 규산염형광



체가 방출하는 황색계 광의 가색에 의해 얻어지는 백색 광의 광색을 억제할 수 있게 된다.

상기 형광체층은 투광성을 갖는 수지를 모재로 가지며, 상기 황색계 형광체는 상기 모재 중에 입자상태로 분산되어 존재하는 구조로 하는 것이 바람직하다.

이와 같은 형광체층으로 하면, 형광체층이 광 흡수인자나 광 산란인자를 실질적으로 포함하지 않으므로, 형광체층의 광 투과성이 양호해진다. 따라서 청색발광소자의 청색 광이 흡수되어 감쇄하는 일이 거의 없으며, 형광체층을 투과하거나, 또는 형광체의 여기에 기여하게 된다. 또 형광체입자 표면의 보다 넓은 부분을 청색 광이 조사할 수 있는 상태의 형광체층이 되므로, 형광체입자의 여기 단면적도 실질적으로 늘어나, 형광체층 중의 형광체입자가 효율적으로 발광하게 된다.

또 형광체입자가 분산된 구조를 갖는 형광체층에서는 형광체층의 실질적 두께가 늘어나므로, 형광체층 두께의 변동에 대한 영향은 적어지며, 형광체층 두께의 변동에 의해 발생하는 불균일한 발광도 적어진다. 또한 상기 투광성을 갖는 모재로서, 수지 또는 비슷한 재료를 이용할 수 있다. 수지로는, 에폭시수지, 아크릴수지, 폴리이미드수지, 요소수지, 실리콘수지 등의 수지를 이용할 수 있으며, 특히 바람직한 것은 에폭시수지 또는 실리콘수지이다.

단, 상기 형광체층은, 상기 규산염형광체를 성형(소결하여)하여 구성되도 된다.

상기 청색발광소자가 방출하는 청색 광이 상기 형광체층을 통과함으로써, 상기 청색 광과 상기 형광체가 방출하는 형광을 가색시켜 백색 광을 방출하도록 구성되는 것이 바람직하다.

본 발명의 반도체발광소자는 다음과 같은 부재를 구비한 구조를 취할 수 있다.

제 1 구조는, 기판을 추가로 구비하며, 상기 청색발광소자는 상기 기판 상에 플립칩 상태로 탑재되며, 상기 형광체층은, 상기 청색발광소자를 봉입하는 봉입수지로서 기능하는 구조이다.

이 경우, 상기 기판은 제너다이오드를 갖는 것이 바람직하다.

제 2 구조는, 컵부를 갖는 마운트리드를 추가로 구비하며, 상기 청색발광소자는 상기 컵부에 탑재되고, 상기 형광체층은 상기 컵 내에 형성되도 된다.

제 3 구조는, 청색발광소자를 배치하기 위한 케이싱을 추가로 구비하며, 상기 형광체층은 상기 케이싱 내에 형성되도 된다.

이와 같은 반도체발광소자로 함으로써, 고 광속의 백색 광을 방출하는 반도체발광소자가 얻어지며, 비교적 단순한 공정으로 제조할 수도 있으므로, 제품수율이 높아진다.

또 상기 반도체발광소자 중에서도, 제 1 구조를 갖는 반도체발광소자는 다른 제 2, 제 3 구조를 갖는 반도체발광소자보다 본래 색 불균일성이 적다는 특성을 가지므로, 제 1 구조를 갖는 반도체발광소자에 의해, 반도체발광소자의 색 불균일이 더욱 적어지며, 제품수율이 보다 향상하므로 바람직하다.

상기 형광체층의, 상기 청색발광소자의 상기 광 추출면 상에 위치하는 부분의 실질적 두께가 50 $\mu$ m 이상 1000 $\mu$ m 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다.

형광체층의 실질적 두께를 50 $\mu$ m 이상 1000 $\mu$ m 이하의 범위, 보다 바람직하게는 100 $\mu$ m 이상 700 $\mu$ m 이하의 범위로 함으로써, 규산염형광체의 청색 광에 의한 여기 단면적이 종래 YAG형광체의 경우보다 더욱 늘어나므로, 규산염형광체가 방출하는 황색 광의 발광강도가 증대하고, 청색발광소자가 방출하는 청색 광의 가색으로써, 반도체발광소자가 양호한 색조의 백색 광을 방출하게 된다. 또 상술한 바와 같이, 형광체층이 광의 흡수감쇄인자를 실질적으로 포함하지 않으며, 청색발광소자의 청색 광이 흡수감쇄되는 일없이 형광체층을 투과하거나, 또는 형광체의 여기에 기여하면서, 규산염형광체가 방출하는 황색 광의 발광강도가 늘어나므로, 최적의 형광체농도(수지와 형광체의 중량비율: 형광체 중량/(형광체중량+ 수지중량))를 설정함으로써, YAG계 형광체를 이용한 종래의 반도체발광소자를 능가하는 높은 광속의 백색 광을 방출하게 된다.

더욱이 YAG계 형광체를 이용한 종래의 반도체발광소자와 비교하면, 실질적인 형광체층의 두께가 대폭적으로 두꺼워지므로, 실질적인 형광체층의 표면요철이 다소 크더라도 형광체층 전체적인 두께에 대한 표면요철의 영향은 적으며, 외견상의 두께 변동이 적어지므로, 형광체층의 두께 변동에 의해 발생하는 불균일한 발광이 적어진다.

형광체층의 실질적 두께가 상기 바람직한 두께 범위보다 얇으면, 규산염형광체의 청색 광에 의한 여기 단면적이 작아져 형광체의 실질적인 발광효율이 낮아지므로, 청색발광소자에 의한 발광이 미세한 청색 빛이 강한 발광색이 되어, 색조가 양호한 백색 광을 얻을 수 없는 경우가 있다. 또 높은 광속을 얻을 수 없는 경우도 있다. 한편, 실질적 두께가 상기 두께 범위보다 두꺼우면, 규산염형광체의 청색 광에 의한 여기 단면적이 커져 형광체의 실질적인 발광효율이 높아지기는 해도, 청색광의 대부분이 형광체에 흡수되어 황색계 광으로 변환되므로, 규산염형광체에 의한 황색계 발광이 미세한 황색 빛이 강한 발광색이 되어, 색조가 양호한 백색 광을 얻을 수 없는 경우가 있다. 또 형광체입자끼리의 접촉이 부분적으로 발생하여 청색발광소자의 청색 광이 흡수감쇄되기 쉬우므로, 높은 광속을 얻을 수 없는 경우도 있다.

여기서, 종래의 YAG계 형광체를 이용한 반도체발광소자에서 본 발명의 반도체발광소자와 같은 두꺼운 형광체층으로 하면, 일반적인 규산염형광체를 갖는 형광체층의 형광체농도조건(10~80 중량%) 하에서는 YAG계 형광체의 청색 광 조사하에서의 발광효율이 매우 높으므로, YAG계 형광체에 의한 발광이 미세한 황색 빛이 강한 발광색밖에 얻을 수 없게 되며, 광속도 떨어진다. 또 형광체농도를 적게 하여 원하는 광색을 확보하고, 이와 같은 두꺼운 형광체층으로 하고자 하면, YAG계 형광체입자가 형광체층의 모재(수지) 중에 편재하기 쉬워지고, 이에 기인하여 발광의 색도나 휘도의 불균일함이 커지고 또 배광특성이 나빠지기 쉬우며, 제품가치가 낮은 반도체발광소자밖에 얻을 수 없게 된다.

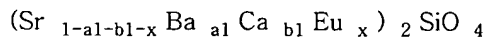
또한 본 명세서에서는, 도 9 및 도 10에 나타내는 전자현미경사진을 사용하여, 형광체입자가 이 모재 중에 편재하는 경우를 명시하도록, 50~100 배율의 전자현미경에 의한 반도체발광소자의 단면관찰에 의해, 모재 중 형광체입자의 존재를 명확하게 시각관찰할 수 있는 평균두께를, '형광체층의 실질적 두께'로 정의한다.

상기 형광체층의, 적어도 청색발광소자의 상기 광 추출면 상에 위치하는 부분의 상면은, 평탄하고, 또 상기 광 추출면에 대하여 거의 평행인 것이 바람직하다.

청색발광소자는 그 제조의 간편성에서, 대부분의 광 추출면(특히 주 광추출면)이 평탄하게 제작된다. 따라서 형광체층의 표면을 광 추출면(특히 주 광추출면)에 대해 평행하게 형성하면, 광 추출면의 외곽면으로부터 형광체층의 외곽면까지의 거리, 즉 형광체층의 두께가 광 추출면 상의 형광체층 전체에 걸쳐 거의 일정해지므로, 형광체층의 두께 변동이 한층 적어져, 반도체발광소자의 불균일한 발광이 적어진다.

상기 적어도 청색발광소자가 복수 개 배치되며, 상기 형광체층이 상기 복수 청색발광소자의 각 광 추출면을 피복하도록 형성되도록 된다.

본 발명의 발광장치는, 청색 광을 방출하는 적어도 1 개의 청색발광소자와, 상기 청색발광소자가 방출하는 청색 광을 흡수하여 황색계 형광을 방출하는 황색계 형광체를 포함하는 적어도 1 개의 형광체층과, 상기 청색발광소자 및 형광체층을 지지하기 위한 지지부재를 구비하는 발광장치이며, 상기 황색계 형광체는, 하기 화학식



$$(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

으로 표시되는 적어도 1 종류의 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체이다.

본 발명의 청색발광소자와 형광체층을 함유하는 반도체발광소자는 색 불균일성이 적으며, 결과적으로 제품수율이 높고 저가로 된다. 따라서 이들 반도체발광소자를 이용하여 발광장치를 구성함으로써, 반도체발광장치의 색 불균일성이 적어질 뿐 아니라, 제조원가가 낮은 반도체발광장치가 된다. 또 이와 같은 반도체발광소자는 종래의 YAG계 형광체를 이용한 반도체발광소자를 능가하는 광속을 방출하므로, 발광장치의 광속도 올라간다.

상기 적어도 1 개의 청색발광소자는 복수 개 배치되며, 상기 형광체층이 복수 청색발광소자의 광 추출면을 피복하도록 형성되도록 된다.

여기서, 본 명세서에서는 반도체발광소자를 이용한 각종 표시장치(예를 들어 LED정보표시단말, LED교통신호등, 자동차의 LED정지등이나 LED방향지시등 등)나, 각종 조명장치(LED옥내조명등, 차내LED등, LED비상등, LED면발광원 등)를 광의 발광장치로 정의한다.

본 발명의 반도체발광소자 형광체층의 제조방법은, 430nm를 초과하며 500nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 청색발광소자와, 상기 청색 발광소자가 방출하는 청색 광을 흡수하여 550nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 형광을 방출하는 황색계 형광체를 함유하는 형광체층을 구비하는 반도체발광소자의 제조 방법이며, 절대비중이 3.0 이상 4.65 이하의 범위 내에 있고 또, 실온 하에서 발광의 주 발광피크 파장이 560nm 이상 600nm 이하 범위 내에 있는 상기 황색계 형광체와, 절대비중이 0.8 이상이며 상기 황색계 형광체의 절대비중 이하의

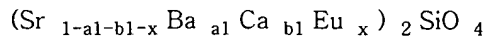
범위 내에 있는 수지를 함유하는 형광체페이스트에 의해, 적어도 상기 청색발광소자의 광 추출면을 피복하는 공정(a)과, 상기 형광체페이스트를 경화시킴으로써 상기 형광체층을 형성하는 공정(b)을 포함하며, 상기 공정(a)에서는 상기 황색계 형광체로서 Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, 란타노이드, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P 중에서 선택되는 적어도 1 개의 원소와, O, S, Se, F, Cl, Br 중에서 선택되는 적어도 1 개의 원소에 의해 구성되는 화합물을 모체로 하는 형광체를 이용하는 방법이다. 이들 화합물은 Cd 등의 비중이 큰 원소를 함유하지 않는다.

이와 같이, 황색계 형광체와 수지를 함유하는 형광체페이스트를 경화시켜 형광체층을 형성하는 형광체층의 제조방법에 있어서, YAG계 형광체보다 절대비중이 작은 황색계 형광체를 이용하면, 수지(특수한 경우를 제외하면, 통상은 형광체보다 작은 절대비중을 갖는다)와 형광체의 비중차가 작아지므로, 형광체페이스트의 경화 전 혹은 형광체페이스트의 경화 중에, 형광체페이스트 중에서 형광체가 중력에 의해 침강하기 어려워져, 형성되는 형광체층의 구조는 형광체입자가 수지 중 전체에 걸쳐 거의 균일하게 분산된 구조를 갖는 것, 또는 이에 가까운 것이 된다. 또 유해한 Cd를 함유하지 않는 형광체, 바람직하게는 산화물 형광체를 이용하므로, 제조·취급·보관·관리 등이 용이하다.

상기 공정(a)에서는, 중심 입경이 0.5 $\mu$ m 이상 30 $\mu$ m 이하 범위 내에 있는 황색계 형광체를 이용하도록 해도 된다.

이와 같이 하면, 발광강도가 강하며, 형광체입자가 분산된 구조를 갖는 형광체층을 얻을 수 있게 된다.

상기 공정(a)에서는, 상기 황색계 형광체로서 하기 화학식



$$(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

으로 표시되는 적어도 1 종류의 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체를 이용할 수 있다.

단, a1, b1, x는 바람직하게는 각각,  $0 < a1 \leq 0.2$ ,  $0 \leq b1 \leq 0.7$ ,  $0.005 < x < 0.1$ 을 만족시키는 수치이다. 상기 바람직한 범위 내에 있는 조성을 가지며 또 560nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 형광을 방출하는 규산염형광체는, 절대비중이 일반적으로 YAG계 형광체보다 작고 3.0 이상 4.65 이하 범위 내에 있으며, 더욱이 청색광 여기 하에서 황색계 광을 방출하는 황색계 형광체이므로, 절대비중이 0.8 이상이며 황색계 형광체의 절대비중 이하의 범위 내에 있는 수지(예를 들어 에폭시수지)와 함께 이용하여 형광체층을 형성하면, 실제 공정에서, 발광강도가 강하며 형광체입자가 분산된 구조를 갖는 형광체층을 실현할 수 있게 된다. 또 a1의 수치가 상기 바람직한 범위보다 클 경우, 그 수치가 클수록 규산염형광체의 절대비중이 커지고 형광체페이스트 중에서 형광체입자가 침강하기 쉬워져, 형광체입자가 분산된 구조의 형광체층을 얻을 수 없는 경우도 있다. 이 작용은 Sr원자에 비해 Ba원자 쪽이 무거운 것에 기인한다.

여기서 간단하게 YAG계 형광체의 조성 및 주 발광피크 파장의 관계에 대하여 설명하면, YAG계 형광체의 절대비중은 조성, 특히 Y에 대한 Gd 치환량에 의해 크게 변동하지만, 실온 하에서 560nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 YAG계 형광체는 일반적으로 Gd 치환량이 많으며, 이에 기인하여 그 절대비중은 4.55를 초과하고 4.60, 4.65, 나아가 4.7도 초과하는 범위 내에 있는 무거운 것이다.

또 형광체페이스트 중에, 다시 일차입자의 평균지름이 1nm 이상 100nm 이하 범위 내에 있는 초미립자를 함유시켜, 이 형광체페이스트를 경화하여 형성해도 된다. 상기 초미립자의 수지 중에서의 침강속도는 매우 느리며 거의 0(제로)이므로, 이와 같이 하면 수지 중에서 부유하는 초미립자가 황색계 형광체의 침강을 저해하도록 작용하고, 결과적으로 황색계 형광체의 침강속도가 느려져, 형광체입자가 분산된 구조의 형광체층을 얻기 쉬워진다.

또한 청색발광다이오드가 방출하는 청색 광이 상기 형광체층을 통과함으로써, 청색 광과 형광체가 방출하는 형광을 가색시켜 백색 광을 방출하도록 하면 된다. 이로써, 청색 광과 형광체가 방출하는 형광(황색계, 적색계, 녹색계)을 확실하게 가색시켜 백색 광을 얻을 수 있게 된다.

그리고 형광체페이스트의 경화 중 등에서, 형광체입자의 침강을 억제하기 위한 방법으로서 다음의 방법이 있다.

제 1 방법은, 청색발광소자의 광 추출면을, 수지와 형광체입자로 구성된 형광체페이스트로 피복하는 공정(a)과, 상기 형광체페이스트를, 진동을 부여하면서 경화시키는 공정(b)을 포함하는 반도체발광소자의 제조방법이다.

제 2 방법은, 청색발광소자의 광 추출면을, 수지와 형광체입자로 구성된 형광체페이스트로 피복하는 공정(a)과, 상기 형광체 페이스트를 반전시키면서 경화시키는 공정(b)을 포함하는 반도체발광소자의 제조방법이다.

제 3 방법은, 청색발광소자의 광 추출면을, 수지와 형광체입자로 구성된 형광체페이스트로 피복하는 공정(a)과, 상기 형광체페이스트를 경화시키는 공정(b)을 복수 회 반복하여 실시하는 반도체발광소자의 제조방법이다.

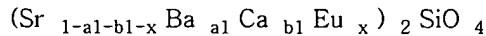
제 4 방법은, 청색발광소자의 광 추출면을, 수지와 형광체입자로 구성되며, 점성도가  $1\text{Pa}\cdot\text{S}$  이상  $100\text{Pa}\cdot\text{S}$  이하의 범위에 있는 형광체 페이스트로 피복하는 공정(a)과, 상기 형광체 페이스트를 경화시키는 공정(b)을 복수 회 반복하여 실시하는 반도체발광소자의 제조방법이다.

제 5 방법은, 청색발광소자의 광 추출면을, 수지와 형광체입자로 구성된 형광체페이스트로 피복하는 공정(a)과, 상기 형광체페이스트를 자외선 조사에 의해 경화시키는 공정(b)을 포함하는 반도체발광소자의 제조방법이다.

제 6 방법은, 청색발광소자의 광 추출면을, 수지와 형광체입자로 구성된 형광체페이스트로 피복하는 공정(a)과, 상기 형광체페이스트를 교반시키면서 경화시키는 공정(b)을 포함하는 반도체발광소자의 제조방법이다.

또 청색발광소자에 가능한 한 많은 형광체입자를 근접시킨 구조를 갖는 반도체발광소자를 얻기 위한 방법으로서, 다음의 방법이 있다.

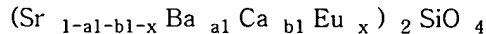
제 1 방법은,  $430\text{nm}$ 를 초과하며  $500\text{nm}$  이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 청색발광소자의 적어도 광 추출면을, 투광성을 갖는 수지로 구성된 모재와 황색계 형광체를 함유하는 형광체입자를 갖는 제 1 형광체페이스트로 피복하는 공정(a)과, 상기 공정(a) 후에, 상기 제 1 형광체페이스트를, 적어도 투광성을 갖는 수지를 구비하며 상기 제 1 형광체페이스트보다 상기 황색계 형광체의 농도가 낮은 제 2 형광체페이스트로 피복하는 공정(b)과, 상기 제 1 및 제 2 형광체페이스트를 경화하는 공정(c)을 포함하고, 상기 공정(a)에서는, 상기 황색계 형광체로서, 상기 청색발광소자가 방출하는 광을 흡수하여,  $550\text{nm}$  이상  $600\text{nm}$  이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 황색계 형광체이며, 하기 화학식



$$(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

으로 표시되는 적어도 1 종류의 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체를 이용하는 방법이다.

제 2 방법은,  $430\text{nm}$ 를 초과하며  $500\text{nm}$  이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 청색발광소자의 적어도 광 추출면에, 황색계 형광체를 함유하는 형광체입자를 부착시키는 공정(a)과, 상기 공정(a) 후에, 투광성을 갖는 수지에 의해 상기 청색발광소자의 적어도 광 추출면을 피복하는 공정(c)과, 상기 수지를 경화시키는 공정(d)을 포함하며, 상기 공정(b)에서는, 상기 황색계 형광체로서, 상기 청색발광소자가 방출하는 광을 흡수하여,  $550\text{nm}$  이상  $600\text{nm}$  이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 황색계 형광체이며, 하기 화학식

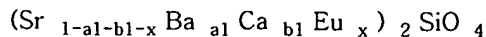


$$(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

으로 표시되는 적어도 1 종류의 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체를 이용하는 방법이다.

이 경우, 상기 공정(a)에서는, 상기 황색계 형광체입자를 상기 청색발광소자에 뿌리는 방법도 있으며, 상기 공정(a)에서는 청색발광소자를, 황색계 형광체를 함유하는 형광체입자와 휘발성용매를 함유하는 현탁액에 담근 후, 상기 용매를 휘발시키는 방법도 있다.

제 3 방법은,  $430\text{nm}$ 를 초과하며  $500\text{nm}$  이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 청색발광소자의 적어도 광 추출면을, 황색계 형광체를 함유하는, 양으로 대전한 물질이 표면에 부착된 형광체입자와, 투광성수지를 갖는 형광체페이스트로 피복하는 공정(a)과, 상기 공정(a) 후에 상기 형광체페이스트를 경화시키는 공정(c)을 포함하며, 상기 공정(a)에서는 상기 황색계 형광체로서, 상기 청색발광소자가 방출하는 광을 흡수하여,  $550\text{nm}$  이상  $600\text{nm}$  이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 황색계 형광체이며, 하기 화학식



$$(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

으로 표시되는 적어도 1 종류의 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체를 이용하는 방법이다.

도면의 간단한 설명

- 도 1은 본 발명 제 1 실시형태의 제 1 예 반도체발광소자의 종단면도.
- 도 2는 본 발명 제 1 실시형태의 제 2 예 반도체발광소자의 종단면도.
- 도 3은 본 발명 제 1 실시형태의 제 3 예 반도체발광소자의 종단면도.
- 도 4는 본 발명 제 2 실시형태의 제 1 예 발광장치인 스탠드식 조명장치의 구성을 개략적으로 나타내는 사시도.
- 도 5는 본 발명 제 2 실시형태의 제 2 예 발광장치인 화상표시장치의 구성을 개략적으로 나타내는 사시도.
- 도 6은 본 발명 제 2 실시형태의 제 3 예 발광장치인 패턴표시장치의 구성을 개략적으로 나타내는 사시도.
- 도 7은 종래의 주입법으로 형성된 칩형 반도체발광소자의 일례를 나타내는 단면도.
- 도 8은 규산염 형광체 및 YAG계 형광체의 여기광 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 나타내는 도.
- 도 9는 도 7에 나타난 상태의 반도체발광소자의 피복부 단면구조를 나타내는 전자현미경사진 도이다.
- 도 10은 케이싱 근방의 확대도를 나타내는 전자현미경사진 도이다.
- 도 11은 규산염 형광체의 일차 소성 후 발광강도(주 발광피크 강도) 및 이차 소성 후 발광강도(주발광피크 강도)를 일차 소성 온도의 함수로서 나타내는 도.
- 도 12의 (a)~(d)는 제 1 구체예에서의 반도체발광소자 제조공정을 나타내는 단면도.
- 도 13의 (a), (b)는 각각 차례로 제 1 구체예의 제조공정에 의해 형성된 반도체발광소자의 상면도 및 단면도.
- 도 14의 (a)~(c)는 제 2 구체예에 있어서 반도체발광소자 제조공정 중 전반부분을 나타내는 단면도.
- 도 15의 (a), (b)는 제 2 구체예에 있어서 반도체발광소자 제조공정 중 후반부분을 나타내는 단면도.
- 도 16의 (a)~(c)는 제 3 구체예에 있어서 반도체발광소자 제조공정 중 전반부분을 나타내는 단면도.
- 도 17의 (a), (b)는 반도체발광소자 제조방법의 제 1 구체예에 있어서 초음파진동을 가하는 2 가지 방법을 각각 나타내는 평면도.
- 도 18의 (a), (b)는 반도체발광소자 제조방법의 제 1 구체예에 있어서 초음파진동을 가하는 2 가지 방법을 각각 나타내는 평면도.
- 도 19의 (a), (b)는 반도체발광소자 제조방법의 제 1 구체예(트랜스퍼공법)에서의 장치를 상하반전 시키는 방법을 나타내는 평면도.
- 도 20의 (a), (b)는 반도체발광소자의 제 2 구체예에 관한 제조공정 중 도 15의 (a)에 나타난 공정에서, 장치를 상하반전 시킬 때의 상태도.
- 도 21의 (a)~(d)는 종래의 형광체가 침강된 백색 발광소자와, 형광체가 수지 중에 균일하게 분산된 백색 발광소자를 비교하기 위한 단면도.
- 도 22는 형광체페이스트 토출장치의 바람직한 구체예를 나타내는 단면도.
- 도 23은 규산염 형광체에 대하여 실시한 X선 회절 해석의 결과를 나타내며, 회절각과 X선 회절 강도의 관계를 나타내는 X선 회절 패턴도.
- 도 24는 입도분포 측정기에 의한 규산염 형광체의 입도분포를 나타내는 도.

도 25는 규산염 형광체의 발광에 대하여, 적분구를 사용하여 적분 평가한 결과를 나타내는 도.

도 26의 (a), (b)는 각각 차례로, Ca과 Ba을 전혀 함유하지 않는  $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체 및 주지의 단사정계  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  화합물의 각 X선 회절 패턴도.

도 27의 (a), (b)는 각각 차례로, Ca을 전혀 함유하지 않고 Ba을 치환량으로 5 원자% 함유하는  $(\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체 및 주지의 사방정계  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  화합물의 각 X선 회절 패턴도.

도 28의 (a), (b)는 각각 차례로, Ca과 Sr을 전혀 함유하지 않는  $(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체 및 주지의 사방정계  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  화합물의 각 X선 회절 패턴도.

도 29의 (a), (b)는 각각 차례로, Ca과 Ba을 각각 38 원자%, 60 원자% 함유하는  $(\text{Ca}_{0.38}\text{Ba}_{0.60}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체 및 주지의 육방정계  $\text{Ba}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{SiO}_4$  화합물의 각 X선 회절 패턴도.

도 30의 (a), (b)는 각각 차례로, Sr과 Ba을 전혀 함유하지 않는  $(\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체 및 주지의 단사정계  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  화합물의 각 X선 회절 패턴도.

도 31의 (a), (b)는, Si의 일부가 Ge으로 치환된  $(\text{Sr}_{0.84}\text{Ba}_{0.14}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4$  형광체 및 주지의 사방정계  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  화합물의 각 X선 회절 패턴도.

도 32는 Ba 치환량(a3)이 다른  $(\text{Sr}_{0.98-a3}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체의 발광스펙트럼도.

도 33은 치환량으로 5 원자%의 Ba을 함유하며 Ca 치환량(b3)이 다른  $(\text{Ca}_{b3}\text{Sr}_{0.93-b3}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체의 발광스펙트럼도.

도 34는 Ca 치환량(b3)이 다른  $(\text{Ca}_{b3}\text{Ba}_{0.98-b3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체의 발광스펙트럼도.

도 35는 Ca 치환량(b3)이 19 원자%, Ba 치환량(a3)이 24 원자%인  $(\text{Ca}_{0.19}\text{Sr}_{0.55}\text{Ba}_{0.24}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체의 발광스펙트럼도.

도 36은  $(\text{Sr}_{0.98-a3}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체(규산염 형광체)에 있어서 주발광 피크파장의 Ba 치환량(a3)의 의존성을 나타내는 도.

도 37은  $(\text{Ca}_{b3}\text{Sr}_{0.93-b3}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체(규산염 형광체)에 있어서 주발광 피크파장의 Ca 치환량(b3)의 의존성을 나타내는 도.

도 38은  $(\text{Ca}_{b3}\text{Ba}_{0.98-b3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체(규산염 형광체)에 있어서 주발광 피크파장의 Ca 치환량(b3)의 의존성을 나타내는 도.

도 39는 Si의 일부가 Ge으로 치환된  $(\text{Sr}_{0.84}\text{Ba}_{0.14}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4$  형광체의 발광스펙트럼을 참고하기 위해 나타내는 도.

도 40은 Eu농도(x)가 여러 가지의 다른  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$  형광체의 발광스펙트럼을 참고하기 위해 나타내는 도.

도 41은  $(\text{Sr}_{0.95-x}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$  형광체의 발광스펙트럼을 참고하기 위해 나타내는 도.

도 42는  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$  형광체와,  $(\text{Sr}_{0.95-x}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$  형광체의 주발광 피크파장과 Eu농도의 의존성을 나타내는 도.

도 43은 형광체의 발광특성과 발광중심농도와의 관계의 예를 나타내는 도.

도 44는 형광체 중량%와 휘도의 관계를 나타내는 도.

도 45는 형광체 농도와 전 광속의 관계를 나타내는 도.

도 46은 형광체 농도와 전 방사속의 관계를 나타내는 도.

도 47은 형광체 농도와 색도(x값)의 관계를 나타내는 도.

도 48은 YAG계 형광체와 규산염 형광체의 절대비중과 주발광 피크파장의 관계를 나타내는 도.

도 49는 청색LED를 각각의 제너다이오드에 접속할 때의, 제너다이오드를 복수 개 갖는 웨이퍼의 상태를 나타내는 평면도.

도 50의 (a)~(c)는 제 3 실시예 제조방법의 제 1 예에 있어서 제조공정을 나타내는 단면도.

도 51의 (a)~(c)는 제 3 실시예 제조방법의 제 2 예에 있어서 제조공정을 나타내는 단면도.

도 52의 (a)~(d)는 제 3 실시예 제조방법의 제 3 예에 있어서 제조공정을 나타내는 단면도.

도 53은 참고를 위해 규산염 형광체의 대표적 조성과 특성을 표로 하여 나타내는 도.

도 54는 YAG계 형광체를 이용한 반도체발광소자와, 규산염 형광체를 이용한 반도체발광소자의 휘도특성에 대하여 실시한 실험데이터를 표로 나타내는 도.

도 55는 반도체발광소자의 규산염 형광체에 초미세분말 실리카 등 초미세분말 이산화규소를 텍소토로피 부여재로서 삽입한 샘플의 각종 특성을 표로 나타내는 도.

도 56은 복수의 청색LED를 구비한 반도체발광소자의 구조를 나타내는 단면도.

도 57은 다수의 청색LED와 단일 형광체층을 구비한 발광장치의 구조를 나타내는 단면도.

## 실시예

### -제 1 실시형태-

이하, 본 발명의 반도체발광소자 및 반도체발광소자의 색 불균일성 억제방법에 관한 제 1 실시형태에 대하여 도면을 참조하면서 설명한다.

도 1은 본 실시형태의 비교적 대표적인 예인 제 1 예의 반도체발광소자 종단면도이다. 도 1에 나타내는 바와 같이, 제 1 예의 반도체발광소자는, 제너다이오드로서 기능하는 기판(4)(서브마운트소자)과, 기판(4) 상에 기판 내 제너다이오드와 전기적으로 도통된 상태로 탑재된 플립칩형 청색LED(1)와, 청색LED(1)의 주위를 봉입하는, 황색계 형광체입자(2) 및 모재(13)(투광성수지)의 혼합체로 구성된 형광체층(3)을 구비하는 칩형 반도체발광소자이다. 청색LED(1)의 주 광추출면은, 도 1에 나타난 상태에서 위쪽으로 향하며, 형광체층(3)은 주 광추출면으로부터 출광되는 청색 광이 통과하는 위치에 형성된다.

도 2는 본 실시형태에 있어서 제 2 예 반도체발광소자의 종단면도이다. 도 2에 나타내는 바와 같이 제 2 예의 반도체발광소자는 리드프레임(5)과, 리드프레임(5)의 마운트리드에 형성된 컵(6)과, 본딩와이어에 의해 리드프레임(5)과 전기적으로 도통된 상태로 컵(6)의 오목부 내에 탑재된 청색LED(1)와, 컵(6) 내에 형성되며, 황색계 형광체입자(2) 및 모재(13)(수지)의 혼합체인 형광체층(3)과, 리드프레임(5), 형광체층(3) 및 본딩와이어를 봉입하는 봉입수지(7)를 구비하는 포탄형 반도체발광소자이다. 여기서 컵(6)의 오목부 측벽은 광을 반사하는 반사판으로서 기능한다. 청색LED(1)의 주 광추출면은, 도 2에 나타난 상태에서 위쪽으로 향하며, 형광체층(3)은 주 광추출면으로부터 출광되는 청색 광이 통과하는 위치에 형성된다.

도 3은 본 실시형태에 있어서 제 3 예 반도체발광소자의 종단면도이다. 도 3에 나타내는 바와 같이 제 3 예의 반도체발광소자는, 오목부를 가지며 일체 성형된 수지제 케이싱(8)과, 케이싱(8)의 오목부 내에 배치된 청색LED(1)와, 오목부의 저면 상으로부터 케이싱(8)의 측부를 관통하고 외부로 인출된 외부접촉단자(51, 52)와, 외부접촉단자(51, 52)와 청색LED(1)의 패드전극을 서로 접속하는 본딩와이어와, 케이싱(8) 내에 형성되며, 황색계 형광체입자(2) 및 수지의 혼합체로 구성된 형광체층(3)을 구비하는 칩형 반도체발광소자이다. 여기서 케이싱(8) 오목부의 측벽은 광을 반사하는 반사판으로서 기능한다. 청색LED(1)의 주 광추출면은 도 3에 나타난 상태에서 위쪽으로 향하며, 형광체층(3)은 주 광추출면으로부터 출광되는 청색 광이 통과하는 위치에 형성된다.

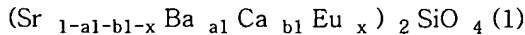
도 1~도 3에 각각 나타난 제 1 예~제 3 예의 반도체발광소자에 있어서 청색LED(1)는, 430nm를 초과하며 500nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 LED이고, 황색계 형광체입자(2)는 청색LED(1)가 방출하는 청색

광을 흡수하여 550nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 형광을 방출하는 형광체이며, 형광체층(3)은 황색계 형광체입자(2)를 함유하는 형광체층이다.

본 발명의 청색발광소자는, 본 실시형태에서의 청색LED(청색발광다이오드) 외에, 레이저다이오드, 면발광 레이저다이오드, 무기 일렉트로루미네센스소자 및 유기 일렉트로루미네센스소자 중에서 선택된 소자이지만, 반도체발광소자의 고 출력화나 장수명화의 면에서 본다면, 발광다이오드, 레이저다이오드, 면발광 레이저 다이오드 등이 우수하다.

본 발명의 반도체발광소자는, 청색LED(1)와, 이 청색LED(1)가 방출하는 청색 광을 흡수하여 550nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 발광피크를 갖는 형광을 방출하는 황색계 형광체입자(2)를 함유하는 형광체층(3)을 조합시켜 구성되는 반도체발광소자이며, 청색LED(1)로부터 발광된 광의 일부가 형광체층(3)에 함유된 황색계 형광체입자(2)를 여기시켜 청색LED광과는 다른 파장의 발광을 발생시켜서 황색계 형광체가 발생하는 형광과, 황색계 형광체의 여기에 기여함 없이 출력되는 청색LED광이 혼합되어 백색계 발광이 가능해진다.

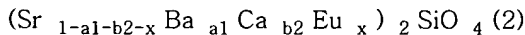
여기서 황색계 형광체입자(2)는, 다음의 화학식(1)으로 표시되는 화합물을 주체로 하여 구성되는 규산염형광체이다.



단, 화학식(1)에서  $a1$ ,  $b1$ ,  $x$ 는 각각  $0 \leq a1 \leq 0.3$ ,  $0 \leq b1 \leq 0.8$ ,  $0 < x < 1$  범위에 있는 수치이다.

이 규산염형광체는, 후에 실험데이터를 이용하여 상세하게 설명하는 바와 같이, 결정구조로서 사방정계와 단사정계와 육방정계를 취할 수 있지만, 본 발명의 반도체발광소자에서는, 청색LED(1)가 방출하는 청색 광을 흡수하여 550nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 형광을 방출하는 황색계 형광체이면 되며, 규산염형광체의 결정구조는 사방정계와 단사정계와 육방정계 중 어느 것이어도 상관없다.

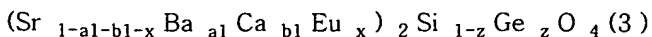
여기서, 발명자들이 실험을 하는 한에 있어서, 이와 같은 황색계 형광체로는 사방정계 결정구조를 갖는 다음의 화학식(2)으로 표시되는 화합물을 주체로 하여 구성되는 규산염형광체에 한정된다.



단, 화학식(2)에서  $a1$ ,  $b2$ ,  $x$ 는 각각  $0 \leq a1 \leq 0.3$ ,  $0 \leq b2 \leq 0.6$ ,  $0 < x < 1$ 을 만족시키는 수치이다.  $a1$ ,  $b2$ ,  $x$ 는 각각  $0 < a1 \leq 0.2$ ,  $0 < b2 \leq 0.4$ ,  $0.005 < x < 0.1$ 을 만족시키는 수치인 것이 바람직하다.  $a1$ ,  $b2$ ,  $x$ 는 각각  $0 < a1 \leq 0.15$ ,  $0 < b2 \leq 0.3$ ,  $0.01 < x < 0.05$ 를 만족시키는 수치인 것이 보다 바람직하다.  $a1$ ,  $b2$ ,  $x$ 는 각각  $0.01 \leq a1 \leq 0.1$ ,  $0.001 \leq b2 \leq 0.05$ ,  $0.01 < x \leq 0.02$ 를 만족시키는 수치인 것이 더욱 바람직하다.

상술한 바와 같이, 화학식(2) 중의  $a1$ ,  $b2$ 가 상기 범위 내보다 작은 수치의 조성에서는 규산염형광체의 결정구조가 불안정해져 단사정계의 결정구조를 포함하기 쉬우며, 동작온도에 따라 발광특성이 변화한다. 한편, 범위 내보다 큰 수치의 조성에서는, 열팽창 결정구조가 사방정계이더라도, 발광이 녹색 빛을 띠어, 양호한 황색계 형광체가 되지 않고 녹색계 형광체가 되기 때문에, 청색LED와 조합시켜도 광색이 양호한 백색 반도체발광소자로 되지 않는다. 또 Eu첨가량( $x$ )이 상기 범위 내보다 작은 수치의 조성에서는 발광강도가 약하며, 큰 수치의 조성에서는  $\text{Eu}^{2+}$  이온에 의한 농도 소광이나 자기흡수에 의해 발광강도가 약할 뿐만 아니라, 주위온도의 상승과 함께 발광강도가 저하하는 온도 소광의 문제가 현저하게 발생한다. 본 발명에서 이용하는 황색계 형광체는 상기한 바와 같이, 규산염 형광체가 방출하는 황색계 광의 색 순도가 우수하여, 광색 좋은 백색 광을 방출하는 반도체발광소자를 제공할 수 있다는 이유에서, 사방정계 결정구조를 갖는 규산염 형광체가 바람직하다. 또 규산염 형광체의 결정구조를 안정화하거나, 발광강도를 높이려는 목적에서, Sr, Ba, Ca의 일부를 Mg이나 Zn으로 치환시킬 수도 있다.

또한 규산염 형광체의 발광색을 제어할 목적으로, Si의 일부를 Ge으로 치환시킬 수도 있다. 즉, 본 발명의 반도체발광소자는, 이용할 황색계 형광체가 다음의 화학식(3)으로 표시되는 화합물을 주체로 구성되는 규산염 형광체인 반도체발광소자이어도 된다.



단,  $a1$ ,  $b1$ ,  $x$ ,  $z$ 는 각각  $0 \leq a1 \leq 0.3$ ,  $0 \leq b1 \leq 0.8$ ,  $0 < x < 1$ ,  $0 \leq z < 1$ (바람직하게는  $0 \leq z \leq 0.2$ )을 만족시키는 수치이다. Si의 일부를 Ge으로 치환하면 발광강도가 크게 떨어지는 경향이 보이는 하지만, 적어도 Ge 치환량이 20 원자% 이상에서는 주 발광피크가 단파장 쪽으로 시프트하여, 녹색을 띤 발광을 얻을 수 있게 된다. 단 발광강도 유지의 관점에서, Ge 치환량( $z$ )은 적을수록 좋으며,  $z$ 의 수치는 0.2를 초과하지 않는 범위에 머무는 것이 바람직하다.

또 반도체발광소자 발광의 적색성분을 보강할 목적으로, 예를 들어 청색LED의 청색 광이나 규산염 형광체가 방출하는 황색계 광을 흡수하여, 파장 600nm을 초과하며 660nm 이하의 적색영역에 주 발광피크를 갖는 적색 형광체를 이용



해도 되며, 또한 광속을 높일 목적으로, 예를 들어 청색LED의 청색 광을 흡수하여 파장 500nm 이상 550nm 미만의 시감도 높은 녹색영역에 주 발광피크를 갖는 녹색형광체를 이용해도 된다.

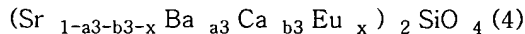
이와 같은 적색형광체나 녹색형광체의 재료에 대해서도, 본 실시형태에서 이용한 재료에 특히 한정되는 것이 아니며, 무기화합물로 구성된 형광체라도 되며, 유기화합물로 구성된 형광체라도 된다.

또 이와 같은 적색형광체나 녹색형광체의 이용법에 대해서도 특히 본 실시형태의 방법에 한정되는 것이 아니며, 이들 형광체(형광물질)를 추가로 갖는 반도체발광소자로 구성되면 된다. 이들 형광체는 형광체층 중에 함유시켜도 되며, 형광체층과는 별도로 배치해도 된다. 상기 청색 광을 흡수하여 적색 또는 녹색 발광을 방출하도록 구성되면 되고, 청색 광이 적어도 형광체층을 통과하도록 하면 된다.

여기서 상기 적색 형광체로서는, 예를 들어 음극루미네센스 재료 또는 일렉트로루미네센스 재료로 알려진  $\text{CaS:Eu}^{2+}$  형광체나  $\text{SrS:Eu}^{2+}$  형광체 등이나, 예를 들어 일특개평 11-246510호 공보나 일특개 2000-63682호 공보에서 개시된 희토류 착체나 이 희토류 착체를 함유하는 수지구성물 등이나, 예를 들어 일특개 2001-267632호 공보에 개시된  $\text{LiEuW}_2\text{O}_8$  형광체 등이 있다.

이와 같은 적색형광체를 이용하면 상기 반도체발광소자, 특히 백색계 광을 방출하는 반도체발광소자의 적색발광성분 강도가 강화되고, 결과적으로 조명 분야에서 적색의 충실성을 나타내는 특수연색 평가수로 알려지고, JIS Z 8726-1990에 기재된 R9나, 상기 JIS Z 8726-1990에 참고로 기재된 색영역 면적비(Ga)를 높일 수 있어, 이들 지수가 큰 광색을 방출하는 반도체발광소자를 제공할 수 있게 된다.

또 상기 녹색형광체로는, 예를 들어 음극루미네센스 재료 또는 일렉트로루미네센스 재료로 알려진  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  형광체나, 500nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 발광피크를 갖는 형광을 방출하는, 다음의 화학식(4)으로 표시된 화합물을 주체로 이루어지는 규산염형광체가 있다.



단,  $a3$ ,  $b3$ ,  $x$ 는 각각,  $0 \leq a3 \leq 1$ ,  $0 \leq b3 \leq 1$ ,  $0 < x < 1$ 을 만족시키는 수치이다.

여기서, 상기  $(\text{Sr}_{1-a3-b3-x} \text{Ba}_{a3} \text{Ca}_{b3} \text{Eu}_x)_2 \text{SiO}_4$  규산염형광체는 황색계 광을 방출하는 상기 규산염형광체에 있어서, 조성이나 결정구조가 다를 뿐인 형광체이다. 때문에 황색계 발광 규산염형광체의 각종 물성과 비슷한 물성을 갖는다. 따라서 이 녹색발광 규산염형광체를 상기 황색발광 규산염형광체와 조합시켜 이용하는 것은, 반도체발광소자의 특성면만이 아닌 제조면 등에 있어서도 보다 바람직한 것이 된다.

또 원하는 광색을 방출하는 반도체발광소자를 제공하기 위해, 550nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 발광피크를 갖는 황색계 광을 방출하는, 조성이 서로 다른 복수의 상기 규산염형광체를 형광체층 중에 함유하도록 할 수도 있다. 이 규산염형광체는, 조성을 바꿈으로써 상기 황색계 파장영역을 넓게 커버하는 발광을 방출할 수 있는 형광체이므로, 이 규산염형광체를 복수 종류 조합시켜 이용함으로써, 청색LED가 방출하는 청색 광과, 이 규산염형광체가 방출하는 황색계 광의 가색에 의해 결정되는 상기 반도체발광소자, 특히 백색계 광을 방출하는 반도체발광소자 광의 색 표현범위를 넓힐 수 있다.

또 반도체발광소자가 방출하는 광의 광색, 특히 백색계 광의 광색 제어라는 관점에서는, 상기 화학식(4)으로 표시되는 화합물을 주체로 구성되며 또 황색계 형광체와는 조성 면에서 다른, 적어도 1 종류의 규산염형광체를 형광체층 중에 추가로 함유시키는 것이 효과적이다. 이 규산염형광체는 상기  $a3$  및  $b3$ 의, 모든 수치 범위의 조성에 있어서 청색 광 여기 하에서 발광하는 형광체이며, 더욱이 형광체의 조성을 바꿈으로써, 505~598nm 정도의 넓은 파장범위 내에서 발광피크 파장을 바꾸는 것이 가능한 형광체이다. 이와 같은 형광체를 형광체층 중에 추가로 함유시키면, 반도체발광소자가 방출하는 광의 광색은 청색LED가 방출하는 청색 광과, 황색계 광을 방출하는 규산염형광체의 황색계 광과,  $(\text{Sr}_{1-a3-b3-x} \text{Ba}_{a3} \text{Ca}_{b3} \text{Eu}_x)_2 \text{SiO}_4$  규산염형광체가 방출하는 청녹색, 녹색, 황색, 오렌지색 중, 적어도 1 개 광과의 가색, 즉 적어도 3 색을 가색하여 이루어지는 광색이 되므로, 반도체발광소자가 방출하는 광의 광색 제어범위의 확대가 가능하다.

또한 반도체발광소자 발광의 적색성분을 보상하기 위해 도 1~도 3 중 어느 하나에 기재된 반도체발광소자에 있어서, Cr이 함유된 기판과 청색LED를 조합시켜도 된다. 청색LED로부터 발광된 청색 광을 이용하여, 보다 장파장으로 변환 가능한 Cr함유기판으로부터 적색 광을 발광시킬 수가 있다. 이로써 청색LED로부터의 청색 광, 규산염형광체로부터의 황색 광 및 Cr함유기판으로부터의 적색 광과의 혼색광에 의해, 연색성 높은 백색 광을 발광시킬 수 있게 된다. 즉, 본 발명은 플립칩형, 포탄형 또는 칩형 등 어떤 형태의 반도체발광소자에도 적용 가능함은 물론이다.

규산염형광체는 레이저회절·산란식 입도분포측정기(예를 들어 LMS-30:주식회사 세이신기업)에 의한 입도분포

가에서, 중심 입경이  $0.1\mu\text{m}$  이상  $100\mu\text{m}$  이하인 것이면 충분하지만, 형광체 합성의 용이함, 입수의 용이함, 형광체층 형성의 용이함 등의 이유에서,  $0.5\mu\text{m}$  이상  $30\mu\text{m}$  이하, 특히  $1\mu\text{m}$  이상  $20\mu\text{m}$  이하가 바람직하며,  $2\mu\text{m}$  이상  $10\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하다. 입도분포에 대해서는  $0.01\mu\text{m}$  미만 및  $1000\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자를 함유하지 않으면 좋겠지만, 중심 입경과 같은 이유에서, 바람직하게는  $1\mu\text{m}$  이상  $50\mu\text{m}$  이하의 범위 내에서 정규분포에 근사한 분포를 갖는 규산염형광체가 바람직하다.

이와 같은 규산염형광체는, 예를 들어 상술한 문헌(J.Electrochemical Soc.Vol.115, No.11(1968)pp.1181-1184)에 기재된 합성방법으로 제조할 수 있다. 본 실시형태 반도체발광소자의 규산염형광체 제조방법에 대해서는 후술하기로 하며, 이하, 규산염형광체의 특성을 보다 상세하게 설명한다.

도 8은 본 실시형태에서 이용한 사방정 규산염형광체의 여기광 스펙트럼(규산염형광체가 여기되는 광의 스펙트럼을 칭함) 및 발광스펙트럼의 일례를 나타내는 도이다. 도 8에는, 비교를 위해 YAG계 형광체의 여기광 스펙트럼 및 발광스펙트럼의 일례도 함께 나타낸다.

도 8에서 알 수 있는 바와 같이, YAG계 형광체가  $100\text{nm}\sim 300\text{nm}$  부근,  $300\text{nm}\sim 370\text{nm}$  부근,  $370\text{nm}\sim 550\text{nm}$  부근의 3개소에 여기광 피크를 가지며, 이들 각각의 좁은 파장범위 내의 광을 흡수하여  $550\text{nm}\sim 580\text{nm}$ 의 황녹색~황색 파장영역에 발광피크를 갖는 황색계 형광을 방출하는 형광체인 것에 반해, 규산염형광체는  $250\text{nm}\sim 300\text{nm}$  부근에 여기광 피크를 가지며,  $100\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 의 넓은 파장범위 내의 광을 흡수하여  $550\text{nm}\sim 600\text{nm}$ (도 8에서는 일례를 기재)의 황녹색~황색~오렌지색 파장영역에 발광피크를 갖는 황색계 형광을 방출하는 황색계 형광체이다. 또  $430\text{nm}$ 를 초과하며  $500\text{nm}$  이하 청색 광(여기광)의 조사 하에서의 규산염형광체의 발광강도는 대체로 낮으며, YAG계 형광체의  $100\sim 30\%$ 로, 구체적인 수치를 기재하면 여기광의 파장  $470\text{nm}$ 에서는 YAG계 형광체 발광강도의 절반( $50\%$ )인 것도 알 수 있다.

여기서, 상술한 식 (1) 또는 (2) 중의  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $x$ 가 소정의 수치범위 내인 조성을 갖는 규산염형광체이면, 여기 및 발광스펙트럼은 도 8에 나타난 스펙트럼과 유사한 것이 된다.

다음으로 규산염형광체를 이용한 형광체층의 특징을 설명한다.

규산염형광체는 도 8에 그 여기광 스펙트럼과 발광 스펙트럼의 일례를 나타낸 바와 같이,  $250\text{nm}\sim 300\text{nm}$  부근에 여기광 피크를 가지며,  $100\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 의 넓은 파장범위 내 광을 흡수하여  $550\text{nm}\sim 600\text{nm}$ 의 황녹색~황색~오렌지색 파장영역에 발광피크를 갖는 황색계 형광을 방출하는 황색계 형광체이므로, 청색LED와 조합시키면, 청색LED의 청색 광과 황색계 형광체 형광의 가색에 의한 광을 방출하는 반도체발광소자가 된다.

또 규산염형광체는 도 8에 일례로서 나타낸 규산염형광체와 YAG계 형광체의 여기광 스펙트럼을 비교하여 알 수 있는 바와 같이,  $430\text{nm}$ 를 초과하며  $500\text{nm}$  이하 파장범위 내 청색 광(여기광)의 조사 하에서, 내부 양자효율은 비교적 높지만 청색 여기광의 반사율이 높기 때문에 외부 양자효율이 낮은, 이른바 발광효율(외부 양자효율)이 낮은 형광체이다. 예를 들어 여기광  $470\text{nm}$ 로는 YAG계 형광체 강도의 절반 형광밖에 방출하지 않다. 따라서, 예를 들어 청색LED의 청색 광과 황색계 형광체의 황색 광의 가색에 의한 백색 광을 방출하는 백색 반도체발광소자에서 동일 광색을 얻고자 했을 경우, YAG계 형광체를 이용하기보다 규산염형광체를 이용하는 쪽이 형광체의 사용량이 많아지므로, 형광체층의 두께가 상대적으로 두꺼워진다. 그 결과 형광체층의 표면에 발생하는 요철에 의한 영향이 적은 형광체층이 되며, 형광체층의 두께 변동이 실질적으로 적어지므로, 발광의 색 불균일함이 적은 반도체발광소자를 얻을 수 있다.

또한 상기 규산염형광체와 수지를 이용하여 형광체층을 형성한 경우, 종래의 YAG계 형광체를 이용한 형광체층의 경우보다, 형광체층 중 형광체입자의 편재분포가 적어진다. 여기서, YAG계 형광체를 이용하여 반도체발광소자를 구성한 경우에는 형광체입자끼리가 접촉하는 형광체층이 되며, 앞에서 설명한 바와 같이, 결과적으로 백색계 광의 강도가 낮은 것으로 된다는 문제가 발생한다. 이와 같은 원인으로써 강도가 낮아지는 문제는, YAG계 형광체를 이용한 경우에 한해 발생하는 문제가 아니라, 형광체입자끼리가 접촉하는 형광체층을 갖는 반도체발광소자에 공통적으로 인식되는 문제이다.

이에 반해 본 실시형태의 반도체발광소자와 같이 형광체층의 형성조건을 선택하면, 형광체입자가 비교적 균일하게 분산된 형광체층이 형성되므로, 발광의 색 불균일함이 적은 반도체발광소자를 얻을 수 있다. 여기서, 본 실시형태에 관한 규산염형광체를 이용한 경우에 형광체층 중 형광체입자의 편재분포가 적어지는 이유에 대해서는 현재 정사중이기는 하지만, 완전히 해명되지 않았다. 단, 적어도 형광체와 수지의 비중차가 YAG계 형광체와 수지의 비중차보다 작아진 것이 관제하고 있음은 확실하다.

이하, 본 실시형태의 반도체발광소자 중의 형광체층이, 형광체입자가 모재 중 전체에 걸쳐 비교적 균일하게 분산된 구조(산점구조)를 갖는 점에 대하여 도 1~도 3을 참조하면서 설명한다.

도 1~도 3에 나타난 형광체층(3)에 있어서 황색계 형광체입자(2)는 이미 설명한 바와 같이 청색LED가 방출하는 청

색 광을 흡수하여 550nm 이상 600nm 이하 파장영역에 주 발광피크를 갖는 형광체이며, 또 규산염형광체이다. 또 모재(13)는 투광성을 갖는 수지, 예를 들어 에폭시수지, 아크릴수지, 폴리이미드수지, 요소수지, 실리콘수지 등의 수지이다.

여기서 본 발명의 반도체발광소자는, 형광체층(3) 중에, 황색계 형광체 이외의 형광체를 추가로 함유해도 되며, 형광체 이외의 물질을 함유해도 된다. 또 복수 종류의 상기 황색계 형광체를 함유해도 된다.

본 실시형태의 반도체발광소자에 있어서 형광체층(3)이, 도 1~도 3에 나타난 바와 같은 황색계 형광체입자(2)가 모재(13) 중에 분산된 구조라면, 형광체층(3)에 있어서 황색계 형광체입자(2)의 크기나 형상에 대해서 특히 한정되는 것은 아니다. 형광체층 중의 형광체입자로서 규산염형광체 입자를 이용할 경우, 중심 입경이 0.5 $\mu$ m 이상 30 $\mu$ m 이하인 형광체입자를 이용하면, 형광체층이 도 1~도 3에 나타난 바와 같은 형광체입자의 분산 구조로 되는 것이 실증되었다.

여기서, 황색계 형광체입자(2)의 크기가 작으면 작을수록 형광체층(3)이 분산된 구조로 되기 쉽다. 그러나 작은 형광체입자는 비표면적이 크므로, 형광체입자의 체적에 대하여 격자결함이 많이 존재하는 입자표면의 점유 비율이 많아 지므로, 형광체층(3)의 발광강도가 저하한다. 한편, 형광체입자의 크기가 클 경우, 형광체층(3)의 형성 중에 황색계 형광체입자(2)가 중력에 의해 침강하기 쉬우며, 형광체층(3)은 형광체입자가 분산된 구조로 되기 어려워진다. 이러한 관점에서, 황색계 형광체의 중심 입경은 상기 범위(중심 입경이 0.5 $\mu$ m 이상 30 $\mu$ m 이하의 범위) 내가 좋으며, 바람직하게는 1 $\mu$ m 이상 25 $\mu$ m 이하의 범위, 보다 바람직하게는 3 $\mu$ m 이상 20 $\mu$ m 이하의 범위이다.

또 모재(13)의 재료에 대해서도, 형광체층(3)이 도 1~도 3에 나타난 바와 같은 형광체입자가 분산된 구조라면 본 실시형태에서 설명한 재료에 한정되는 것이 아니며, 투광성을 갖는 재료라면 수지 이외의 재료라도 상관없다. 또한 모재(13)를 수지로 한 경우도, 수지의 종류나 절대비중 등에 대해서는 기본적으로 특별히 본 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

여기서, 모재(13)를 수지로 할 경우, 수지의 절대비중이 상기 황색계 형광체입자(2)의 절대비중에 가까우면 가까울수록, 형광체층(3)은 형광체입자가 분산된 구조로 되기 쉬운 법이다. 또 후기하는 바와 같이, 대체로 수지의 절대비중은 상기한 황색계 형광체입자(2)의 절대비중보다 작으므로, 수지의 절대비중은 상기 황색계 형광체입자(2)의 절대비중을 초과하지 않는 범위 내에서 크면 클수록 좋다.

수지의 절대비중이 작을 경우는, 형광체층(3)의 형성 중에 황색계 형광체입자(2)가 중력에 의해 침강하기 쉬우며, 형광체층(3)은 형광체입자가 분산된 구조로 되기 어려워진다. 이러한 관점에서 수지의 절대비중은, 0.8 이상이고 형광체입자의 절대비중 이하의 범위 내로 하는 것이 좋으며, 바람직하게는 1.0 이상이며 형광체입자의 절대비중 이하의 범위, 보다 바람직하게는 1.5 이상이며 형광체입자의 절대비중 이하의 범위이다.

여기서, 플라스틱데이터 핸드북(이토오 키미야사(伊藤公正) 편지, 공업조사회)이나 비금속재료 데이터북(일본규격협회) 등에 의하면, 에폭시수지의 절대비중은 1.0 이상 2.1 이하, 아크릴수지의 절대비중은 1.0 이상 1.4 이하, 폴리이미드수지의 절대비중은 1.3 이상 1.5 이하, 요소수지의 절대비중은 약 1.5, 실리콘수지의 절대비중은 1.7 이상 2.0 이하이다.

또 도 1~도 3에 나타난 반도체발광소자의 예에서, 형광체층(3)은 형광체입자와 수지(모재)의 혼합체를 이용하지만, 이 대신에 형광체재료를 성형하여(소결시켜) 형광체층을 형성해도 된다.

#### -일반적인 제조방법-

본 발명 반도체발광소자의 구체적인 제조방법의 예에 대해서는 후에 상세하게 설명하겠지만, 먼저, 형광체입자가 분산된 구조를 갖는 형광체층(3) 제조방법의 개략이나, 바람직한 실시형태에 대하여 설명한다.

형광체입자가 분산된 구조를 갖는 형광체층(3)은, 소정의 범위 내에 있는 절대비중을 갖는 모재(13) 중에, 소정의 범위 내에 있는 절대비중을 갖는 황색계 형광체입자(2)를 분산시킨 형광체페이스트를, 반도체발광소자의 소정 위치에 주입 또는 도포 등의 방법으로 배치하고, 이 형광체페이스트를 경화함으로써 제조할 수 있다.

형광체페이스트는, 예를 들어 소정의 형광체농도로 되도록 칭량(秤量)한, 황색계 형광체입자(2)와 수지 등의 모재(13)를 혼련함으로써 제작할 수 있다. 양자의 혼련에는 여러 가지 수법을 이용할 수 있는데, 일례를 들면, 막자사발(mortar)을 이용한 혼련, 교반기를 이용한 혼련, 물러를 이용한 혼련 등이 있다.

여기서, 양자를 혼련할 때, 황색계 형광체입자(2)의 모재(13)에 대한 바람직한 중량비율(형광체농도)은 10 중량% 이상 80 중량% 이하의 범위, 보다 바람직하게는 20 중량% 이상 60 중량% 이하의 범위이다. 이 범위보다 형광체농도가 낮을 경우에는, 황색계 형광체의 발광이 약한 형광체층(3)이 되며, 이 형광체층(3)을 이용하여 구성한 반도체발광소

자가 청색 빛이 강한 광을 방출하게 되어, 색조가 양호한 백색 광을 얻기가 어려워진다. 한편, 이 범위보다 형광체농도가 높을 경우에는, 황색계 형광체의 발광이 강한 형광체층(3)이 되며, 이 형광체층(3)을 이용하여 구성된 반도체발광소자가 노란 빛이 강한 광을 방출하게 되어, 색조가 양호한 백색 광을 얻기가 어려워진다.

본 발명의 형광체층 제조방법에 있어서 형광체페이스트의 경화방식은 특정 방법에 한정되는 것은 아니다. 모재(13)로서, 2액혼합에 의해 경화되는 재료를 이용하여 형광체페이스트 중에서 2액혼합 경화가 일어나도록 하여 경화시켜도 되고, 열 경화재료를 이용하여 형광체페이스트를 가열함으로써 경화시켜도 되며, 광 경화재료를 이용하여 광조사함으로써 경화시켜도 된다. 어느 형광체페이스트 경화방법으로도 형광체층(3)을 얻을 수 있다.

형광체입자가 분산된 구조의 형광체층(3)을 형성하기 위해서는, 모재(13) 중 황색계 형광체입자(2)의 입자 침강속도를 억제하는 것이 바람직하다.

이하, 참고를 위해 용매 안에서 침강하는 형광체입자의 침강속도에 대하여 간단히 설명한다. 스톡스 법칙(Stokes' Law)에 의하면, 밀도  $\rho_1$ , 점성률  $\eta$  (=점성도, 단위:Pa·s 또는 P(poise))의 유체 중에서 침강하는, 반경  $r$ (단위:m), 밀도  $\rho_2$  인 구형물체의 침강속도( $u$ (m/s))는 다음의 식(5)으로 표시된다.

$$u = \{2 \times r^2 \times (\rho_2 - \rho_1) \times g\} / (9 \times \eta) \quad (5)$$

단, 식 (5)에서  $g$ 는 중력가속도(단위:m·s<sup>-2</sup>)이다.

따라서 용매로서의 수지 중에서 침강하는 형광체입자의 침강속도는, 정성적으로는 형광체입자의 중심 입경이 작을수록 느리고, 형광체입자와 수지의 비중차가 작으면 작을수록 느리며, 수지의 점성도가 높으면 높을수록 느려진다.

상술한 스톡스 법칙으로부터, 다음의 수단(1.~4.)에 의해 황색계 형광체(3)의 수지 중에서의 침강속도를 느리게 하는 것이 가능해진다.

1. 절대비중이 작은, 가벼운 형광체입자를 이용한다.
2. 절대비중이 큰 수지를 이용한다.
3. 중심 입경이 작은 형광체입자를 이용한다.
4. 점도가 높은 수지를 이용한다.

단, 상기 방법(1.~4.)에는 각각, 제조공정에서 본 제약, 원가에서 본 제약, 형광체층의 발광성능에서 본 제약 등, 여러 가지 제약이 있다.

본 발명의 형광체층 제조방법에서는, 발광의 주 피크파장 범위와 함유되는 원소를 한정한 황색계 형광체입자(2)의 절대비중과 수지의 절대비중 양쪽을 소정 범위 내로 한정하고, 바람직한 형태로서 다시 황색계 형광체의 중심 입경을 소정 범위 내로 한정하며, 더욱 바람직한 형태로서 황색계 형광체의 종류와 조성을 한정한다.

먼저 황색계 형광체입자(2)로서, Cd(카드뮴)을 함유하지 않으며 실온에서 발광의 주 발광피크 파장이 560nm 이상 600nm 이하의 범위, 바람직하게는 560nm을 초과하며 600nm 이하인 범위, 보다 바람직하게는 565nm 이상 600nm 이하의 범위 내에 있는 형광체로 한다. 다음에, 황색계 형광체입자(2)의 절대비중을, 3.0 이상 4.65 이하의 범위, 바람직하게는 3.0 이상 4.60 이하의 범위, 보다 바람직하게는 3.0 이상 4.55 미만의 범위로 한정함과 동시에, 수지의 절대비중을 0.8 이상이며 황색계 형광체의 절대비중 이하의 범위, 바람직하게는 1.0 이상이며 황색계 형광체의 절대비중 이하의 범위, 보다 바람직하게는 1.5 이상이며 황색계 형광체의 절대비중 이하의 범위로 한정한다.

식(5)에 나타난 스톡스 법칙에서 알 수 있는 바와 같이, 이와 같이 하면 황색계 형광체입자(2)와 수지의 비중차가 적어져, 수지 중에서 형광체입자의 침강속도가 느려지고, 결과적으로 상기 형광체입자가 분산된 구조의 형광체층 제조가 용이해진다.

특히 Cd를 함유하지 않는 황색계 형광체로서는, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, 란타노이드, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P 중에서 선택되는 적어도 1 개의 원소와, O, S, Se, F, Cl, Br 중에서 선택되는 적어도 1 개의 원소에 의해 구성되는 화합물을 모체로 하는 형광체가 있다. 또, 이들 원소는 유해성도 비교적 적다.

여기서, 황색계 형광체입자(2)의 주 피크파장을 560nm 이상 600nm 이하의 범위로 한정하는 이유는, 바람직한 색조의 백색 광을 얻기 위해서이다. 또 수지의 절대비중을 상기 범위 내로 한정하는 이유, 및 Cd를 함유하지 않는 형광체로

한정하는 이유에 대해서는 이미 기술한 바와 같다.

본 발명에 관한 반도체발광소자 발광층의 제조방법에서는, 기본적으로 황색계 형광체입자(2)의 종류에 대해서는 특히 한정되는 것이 아니며, Cd를 함유하지 않고, 실온 하에서 발광의 주 발광피크 파장이 560nm 이상 600nm 이하의 범위 내에 있으며 또 절대비중이 3.0 이상 4.65 이하의 범위 내에 있는 황색계 형광체입자(2)이면 된다. 황색계 형광체입자(2)는, 앞에서 설명한 규산염형광체입자이어도 되며, 아니라도 된다.

한편, 종래의 반도체발광소자에서는 형광체입자로서, 유해물질을 함유하지 않으며 청색 광 여기 하에서 황색계 광을 방출하고, 또 본 실시형태에서 설명한 이와 같은 절대비중의 범위 내에 있는 가벼운 황색계 형광체입자(2)는 사용되지 않았으므로, 절대비중이 큰 황색발광 YAG계 형광체를 이용하여 상기 형광체층을 제조할 수밖에 없었다. 황색발광 YAG계 형광체입자의 절대비중은 4.65를 초과하며 4.98 정도 이하의 범위이고, 황색계 YAG계 형광체입자는 절대비중이 커짐에 따라 발광스펙트럼이 장파장 쪽으로 시프트하기 때문에, 종래의 발광소자로는 본 실시형태의 발광소자와 같은 우수한 특성을 얻기가 어렵다.

본 발명에 관한 바람직한 형태에서는 황색계 형광체입자(2)의 중심 입경을, 0.5 $\mu$ m 이상 30 $\mu$ m 이하의 범위, 바람직하게는 1 $\mu$ m 이상 25 $\mu$ m 이하의 범위, 보다 바람직하게는 3 $\mu$ m 이상 20 $\mu$ m 이하의 범위로 한정한다. 또 바람직한 형태로서, 황색계 형광체입자(2)의 중심 입경을 한정하는 이유에 대해서는 이미 설명한 대로이다.

보다 바람직한 형태로는, 황색계 형광체입자(2)로서, 앞에서 설명한 화학식(1)으로 표시되는 화합물, 즉  $(\text{Sr}_{1-a1-b1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Ca}_{b1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$  으로 표시되는 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체를 이용한다. 이 규산염형광체는 조성에 의해 절대비중이 약간 변동이 있기는 하지만, 절대비중이 3.0 이상 4.65 이하 범위 내의 황색계 형광체입자(2)로 하기가 쉬우므로, 형광체입자가 분산된 구조의 형광체층을 용이하게 제조할 수 있다. 또 화학식(1)으로 표시되는 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체의 비중은, Ba 치환량이 많을수록 크고, Ca 치환량이 많을수록 작아진다.

여기서 형광체의 절대비중에 대하여 보충 설명한다. 마이크로메리트텍스사제 멀티볼륨밀도계 1305를 사용하여, He가 스 치환법에 따른 정용량팽창법에 의한 형광체의 절대밀도 측정에서는, YAG계 형광체( $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.28}\text{Ce}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : 주 발광피크 파장 565nm), 규산염형광체( $(\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.93}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ : 주 발광피크 파장 575nm), 조성 면에서 이와는 다른 Sr이 적은 규산염형광체( $(\text{Ba}_{0.24}\text{Sr}_{0.74}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ : 주 발광피크 파장 559nm)의 절대비중은 각각 4.98, 4.53, 4.67(측정정밀도 $\pm 1\%$ )이다. 일례로서, 565nm 부근에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 형광체에 대하여 기술하면, 규산염형광체의 절대비중은 YAG계 형광체보다 약 10% 작음을 알았다.

도 48은 YAG계 형광체와 규산염형광체의 절대비중과 주 발광피크 파장의 관계를 나타내는 도이다. 도 48에서 알 수 있는 바와 같이, 560nm 이상 600nm 이하의 파장영역, 특히 565nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 황색계 광을 방출하며 또 절대비중이 4.65 이하인 형광체는, YAG계 형광체에서는 얻을 수 없거나, 또는 얻을 수 있다 하더라도 얻기가 어렵다. 이에 반해 화학식(1)으로 표시된 화합물, 즉  $(\text{Sr}_{1-a1-b1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Ca}_{b1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$  로 표시되는 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체에서는, 560nm 이상 600nm 이하의 파장영역, 특히 565nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 황색계 광을 방출하며 또 절대비중이 4.65 이하인 형광체를 용이하게 얻을 수 있다.

다음에, 수지나 형광체페이스트의 점도에 대하여 설명한다. 본 발명에 관한 반도체발광소자의 형광체층 제조방법은, 특히, 후술하는 바와 같은 제조방법에 한 정되는 것은 아니다. 그러나 상술한 바와 같이, 수지나 형광체페이스트의 점도가 지나치게 낮으면, 형광체입자가 중력에 의해 침강하여, 형광체입자가 수지 중에 분산된 구조를 얻을 수 없게 되는 반면, 수지의 점도가 지나치게 높을 경우에는, 반도체발광소자 제조공정에서의 취급이 번거로워지는 불이익을 초래한다. 이와 같은 여러 점을 고려하면, 수지나 형광체의 점도는 0.01Pa·s 이상 10Pa·s 이하의 범위, 바람직하게는 0.03Pa·s 이상 3Pa·s 이하의 범위, 보다 바람직하게는 0.1Pa·s 이상 1Pa·s 이하의 범위이다. 단, 수지나 형광체페이스트 등 액상유체의 점도는 온도와 압력에 의해 변동하며, 온도가 높으면 작아지고, 압력이 증가하면 커지므로, 단순히 규정하기는 어려워, 제조 시에 압력, 온도도 포함한 조건의 조정에 의해, 수지나 형광체페이스트의 점도를 상술한 범위로 조정할 수 있으면 된다.

또, 본 발명에 관한 반도체발광소자 형광체층의 제조방법에서는, 형광체페이스트 중에, 입자입자의 평균지름이 1nm 이상 100nm 이하 범위 내, 바람직하게는 3nm 이상 50nm 이하 범위 내에 있는 초미립자를 함유시킨 상태에서 형광체페이스트를 경화시켜 형성해도 된다.

상기 식(5)에서 알 수 있는 바와 같이, 입자 반경이 매우 작은 초미립자의 형광체페이스트 중에서의 침강속도는 극히 느리다. 따라서 이와 같은 초미립자를 형광체페이스트 중에 포함시키면, 매우 느리게 침강하는 초미립자가, 황색계 형광체입자(2) 입자의 침강을 저해하도록 작용한다. 그 결과, 초미립자를 형광체페이스트에 첨가함으로써, 형광체페이스트 중에서 황색계 형광체입자(2)의 침강속도가 느려져, 수지 중에 형광체입자가 분산된 구조를 갖는 형광체층(3)을 얻기 쉬워진다.

이와 같은 초미립자로는, 예를 들어 'Aerosil'(Degussa: 독일)의 상품명으로 알려진 이산화규소분말이 있다. 단, 형광체페이스트에 첨가할 수 있는 초미립자 재료는 이산화규소에 한정되는 것은 아니며, 일차입자의 평균지름이 1nm 이상 100 nm 이하 범위에 있는 초미립자재료이면 된다. 이산화규소 이외의 초미립자재료로서, 예를 들어 산화알루미늄 등도 있다.

여기서, 입경이 약 5nm 이하인 초미립자는, 앞에서 설명한 바와 같은 레이저회절??산란식 입도분포측정기에서의 측정은 불가능하다. 따라서 전자현미경 관찰로 얻어지는 관찰 상(像)을 기초로 각 초미립자의 입자지름(직경)을 실측하고, 그 평균값을 일차입자의 평균지름으로 정의하는 것으로 한다.

이상 설명한 바와 같이 상기 반도체발광소자 형광체층의 제조방법을 이용함으로써, 형광체입자가 분산된 구조를 갖는 형광체층(3)을 형성할 수 있으며, 형광체입자가 분산된 구조를 갖는 형광체층을 구비하는 반도체발광소자에 의해, 다음과 같은 작용을 하여 현저한 효과를 발휘할 수 있다.

즉, 이와 같은 형광체층은, 광 흡수인자나 광 산란인자를 실질적으로 포함하지 않으므로, 예를 들어 종래의 형광체입자끼리 접촉한 형광체층과 비교하면, 형광체입자끼리 접촉하는 확률이 작아지고, 또 접촉한다 하더라도 접촉면적이 대폭으로 작아져, 형광체층 중의 광 흡수감쇠인자를 실질적으로 포함하지 않게 된다. 이로써 형광체층의 광 투과성이 양호해져, 청색LED의 청색 광이 흡수감쇠되는 일없이 형광체층을 투과, 또는 형광체의 여기에 기여하게 된다. 또 형광체입자의 전 표면을 청색 광이 조사할 수 있는 형태의 형광체층이 되므로, 형광체입자의 여기 단면적도 실질적으로 늘어나, 형광체층 중의 형광체입자가 효율적으로 발광하게 된다. 여기서, 형광체입자를 조사하기는 해도 형광체의 여기에 기여하지 않는 청색 광은, 형광체입자 표면에서 반사되어 형광체층의 외부로 청색 광으로서 방출된다. 같은 종류의 청색LED를 이용한 경우, 청색LED가 방출하는 청색 광의 출력은 일정하므로, 청색LED의 청색 광과 황색계 형광체 황색 광의 가색에 의해 백색 광을 얻는 백색 반도체발광소자에서는, 형광체층 중의 광 흡수감쇠인자가 적다면, 청색 광의 여기 하에서 발광효율(외부양자효율)이 낮은 형광체층을 이용한 형광체층이라도, 내부양자효율이 높은 형광체라면 높은 광속을 방출하는 것이 가능해진다.

또 반도체발광소자 형광체층의 표면적(도 1~도 3에 나타난 반도체발광소자 형광체층(3)의 제일 윗면 면적)이 같을 경우, 본 실시형태의 반도체발광소자와 같은 체적량의 형광체입자를 사용한, 많은 형광체입자끼리가 서로 접촉하는 종래의 형광체층(도 7의 형광체층(3) 참조)과 비교하면, 본 실시형태와 같이 수지 중에 형광체입자가 분산된 구조의 형광체층(예를 들어 도 2에 나타난 형광체층(3) 참조)에서는 형광체층의 실질적인 두께도 증대한다. 따라서 본 실시형태의 반도체발광소자에서는, 형광체층(3)의 표면 요철이 다소 커진 경우라도, 형광체층(3)의 표면 요철이 형광체층(3)의 두께 변동에 기여하는 비율은 작아지며, 형광체층(3)의 두께 변동에 의해 발생하는 불균일한 발광도 적어진다.

## -제 2 실시형태-

다음으로 본 발명 발광장치의 실시형태에 대하여 도면을 참조하면서 설명한다.

여기서, 본 명세서에서는 반도체발광소자를 이용한 각종 표시장치(예를 들어 LED정보표시단말, LED교통신호등, 자동차의 LED정지등이나 LED방향지시등 등)나, 각종 조명장치(LED옥내외조명등, 차내LED등, LED비상등, LED면발광원 등)를 광의 발광장치로 정의한다.

도 4~도 6은 제 2 실시형태에 관한 발광장치의 예를 나타내는 사시도이다. 도 4는 본 발명 제 1 예의 발광장치인 스탠드식 조명장치의 구성을 개략적으로 나타내는 사시도이다.

도 4에 나타내는 바와 같이 제 1 예의 발광장치는, 제 1 실시형태에서 설명한 바와 같은 본 발명의 반도체발광소자(11)를 다수 나열시킨 조명부나, 반도체발광소자(11)를 점등시키기 위한 스위치(12)를 구비하며, 스위치(12)를 온하면 반도체발광소자(11)가 통전되어 발광(도시 생략)을 방출하게 된다.

여기서, 도 4에 나타내는 조명장치는 발광장치의 바람직한 일례로서 나타난 것에 불과하며, 본 발명에 관한 발광장치가 이 예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 발광장치는, 예를 들어 제 1 실시형태에 개시한 바와 같은 본 발명의 반도체발광소자(11)를 이용하여 구성되는 것이 바람직하다. 단, 본 발명의 발광장치는, 제 1 실시형태의 백색계 반도체발광소자와, 예를 들어 청색, 녹색, 황색, 적색 등의 광을 방출하는 LED를 조합시킨 것이라도 된다. 또 반도체발광소자(11)가 발광하는 광의 색, 크기, 발광부분의 형상 등도, 특별히 특정된 것에 한정되는 것은 아니다. 또 반도체발광소자로부터의 광을 수속시켜 레이저를 방출하는 반도체레이저 방출형 조명장치라도 된다. 이로써, 조명장치로서의 시야성이 우수할 뿐만 아니라, 그 광의 강도도 향상시킬 수 있다.

또한 이 제 1 예의 조명장치에 있어서, 바람직한 색 온도는 2000K 이상 12000K 이하의 범위, 바람직하게는 3000K 이상 10000K 이하의 범위, 보다 바람직하게는 3500K 이상 8000K 이하의 범위이지만, 본 발명에 관한 발광장치로서의 조명장치는 이 범위의 색 온도에 한정되는 것은 아니다.

도 5는 본 발명 제 2 예의 발광장치인 화상표시장치의 구성을 개략적으로 나타내는 사시도이다.

도 5에 나타내는 바와 같이 제 2 예의 화상표시장치는, 제 1 실시형태에서 설명한 바와 같은 본 발명의 반도체발광소자(11)를 다수 매트릭스 형상으로 나열시킨 표시부를 구비한다. 그리고 화상표시장치 전체의 크기는 임의로 제작할 수 있지만, 폭이 1cm 이상 10m 이하의 범위, 높이가 1cm 이상 10m 이하의 범위, 안길이 5mm 이상 5m 이하의 범위인 것이 바람직하다. 또 반도체발광소자(11)의 개수는 화상표시장치의 크기에 따라 선택할 수 있다.

발광장치의 일례인 이 화상표시장치는 제 1 예의 조명장치와 마찬가지로 제 1 실시형태에서 설명한 반도체발광소자(11)를 이용하여 구성되는 것이 바람직하다. 단, 본 발명 반도체발광소자 외에, 예를 들어 청색, 녹색, 황색, 적색 등의 광을 방출하는 LED와 형광체층을 조합시킨 것이라도 된다. 또 반도체발광소자(11)가 발광하는 광의 색, 크기, 수, 발광부분의 형상이나, 반도체발광소자(11)의 배치형상 등도, 특히 특정된 것에 한정되는 것은 아니다. 또한 외관형상도 특히 한정되는 것은 아니다.

도 6은 본 발명 제 3 예의 발광장치인 패턴표시장치의 구성을 개략적으로 나타내는 사시도이다.

도 6에 나타내는 바와 같이 제 3 예의 패턴표시장치는, 제 1 실시형태에서 설명한 바와 같은 본 발명의 반도체발광소자(11)가 각 화소의 발광, 비발광에 따라 0~9까지 임의의 숫자를 표시할 수 있도록 나열된 표시부를 구비한다.

단, 패턴표시장치가 표시하는 패턴은 도 6에 표시된 숫자에 한정되는 것은 아니며, 한자, 카타카나, 알파벳, 그리스문자 등을 표시하는 것이어도 된다. 또 패턴표시장치가 숫자를 표시하는 것일 경우라도, 반도체발광소자(11)의 크기, 수, 화소의 형상 등은 도 6에 나타난 구조에 한정되는 것은 아니다.

발광장치의 일례인 이 패턴표시장치는, 제 1 예의 조명장치와 마찬가지로 제 1 실시형태에서 설명한 반도체발광소자(11)를 사용하여 구성되는 것이 바람직하다. 단, 본 발명의 반도체발광소자 외에, 예를 들어 청색, 녹색, 황색, 적색 등의 광을 방출하는 LED와 형광체층을 조합시킨 것이어도 된다. 또 반도체발광소자(11)가 발광하는 광의 색, 크기, 수, 발광부분의 형상이나, 반도체발광소자(11)의 배치형상 등도, 특히 특정된 것에 한정되는 것은 아니다. 또한 외관형상 등도 특히 한정되는 것은 아니다.

그리고 도 4~도 6에 나타난 바와 같은 발광장치에서는, 한 종류의 LED칩만을 이용한 복수 개의 반도체발광소자(11)를 이용하여 구성된 발광장치로 하면, 똑같은 구동전압이나 주입전류로 각 반도체발광소자의 동작이 가능해진다는 이점이 있다. 또 그 경우에는 주위온도 등 외부요인에 의한 발광소자의 특성변동도 거의 동일하게 할 수 있게 되어, 전압변화나 온도변화에 대한 발광소자의 발광강도나 색조 변화율을 적게 할 수 있음과 동시에, 발광장치의 회로구성을 단순하게 할 수 있다는 이점도 얻을 수 있다.

또 화소면이 거의 평탄한 반도체발광소자를 이용하여 발광장치를 구성하면, 표시면이 평탄한 표시장치나 면발광하는 조명장치 등, 발광면 전체가 거의 평탄한 발광장치가 얻어지므로, 양호한 화질을 갖는 화상표시장치나, 디자인성이 우수한 조명장치를 제공할 수 있다.

본 발명에 관한 발광장치는, 예를 들어 조명장치나 표시장치인 경우에 제 1 실시형태와 같은 구조를 갖는 반도체발광소자를 이용함으로써, 색 불균일성을 억제한 발광장치로 할 수 있다. 제 1 실시형태의 반도체발광소자는 색의 불균일함이 적으며 결과적으로 제품수율이 높고, 저가격화 된다. 따라서 제 1 실시형태의 반도체발광소자를 이용하여 발광장치를 구성함으로써, 발광장치로서의 색 불균일성이 적어질 뿐 아니라, 제조원가가 저가인 발광장치를 얻을 수 있다. 또 제 1 실시형태의 반도체발광소자는, 종래의 YAG계 형광체를 이용한 반도체발광소자를 능가하는 광속을 방출하므로, 발광장치 전체적인 광속도 향상된다.

여기서, 본 명세서에서는 반도체발광소자를 이용한 각종 표시장치(예를 들어 LED정보표시단말, LED교통신호등, 자동차의 LED정지등이나 LED방향지시등 등)나, 각종 조명장치(LED육내외조명등, 차내LED등, LED비상등, LED면발광원 등)를 광의 발광장치로 정의한다.

-반도체발광소자의 제조방법에 관한 실시형태-

#### 규산염형광체의 제조방법

본 발명의 반도체발광소자에 이용하는 규산염형광체의 제조방법은, 이하에 설명하는 제조방법에 한정되는 것은 아니지만, 규산염형광체는, 예를 들어 다음의 방법에 의해 제조할 수 있다.

규산염형광체는, 예를 들어

제 1 처리: 형광체원료의 칭량(秤量)· 조합(調合)

제 2 처리: 형광체원료의 혼합

제 3 처리: 혼합 형광체원료의 소성

제 4 처리: 소성물의 후처리(해쇄, 분급, 세정, 건조 등)

의 각 처리를 거쳐 얻을 수 있다. 이하, 각 처리의 내용에 대해서 더 상세하게 설명한다.

제 1 처리: 형광체원료의 칭량· 조합

우선 형광체원료를 칭량· 조합한다. 형광체원료로서 각종 알칼리토류금속화합물, 규소화합물, 유로퓸화합물 등의 각종 분말을 이용할 수 있다. 여기서 상기 알칼리토류금속화합물의 일례는, 알칼리토류금속의 탄산염(탄산스트론튬, 탄산바륨, 탄산칼슘), 질산염(질산스트론튬, 질산바륨, 질산칼슘), 수산화물(수산화스트론튬, 수산화바륨, 수산화칼슘), 산화물(산화스트론튬, 산화바륨, 산화칼슘), 황산염(황산스트론튬, 황산바륨, 황산칼슘), 옥살산염(옥살산스트론튬, 옥살산바륨, 옥살산칼슘) 등이다. 또 할로겐화물(염화스트론튬, 염화바륨, 염화칼슘, 플루오르화스트론튬, 플루오르화바륨, 플루오르화칼슘, 브롬화스트론튬, 브롬화바륨, 브롬화칼슘 등)도 사용 가능하다. 또 상기 규소화합물의 일례는 이산화규소나 일산화규소 등의 산화물이지만, 질화규소 등의 비산화물도 조건에 따라서는 사용될 수 있다. 그리고 형광체원료끼리의 반응성을 높일 목적으로는, '아어로질(Aerosil)' 상품명으로 알려진 Degussa(독일)사제 초미분말실리카 등의 초미분말 이산화규소를 이용하는 것이 바람직하다. 또 상기 유로퓸화합물의 일례는, 산화유로퓸, 플루오르화유로퓸, 염화유로퓸 등이다. 또한 앞에서 서술한, 게르마늄을 함유하는 형광체에 관한 게르마늄원료로서는 산화게르마늄 등의 게르마늄화합물을 이용할 수 있다.

그리고 이 제 1 처리에서는, 알칼리토류 금속원소, 규소, 유로퓸원소 등이 형광체 중에서 원하는 원소 비율이 되도록, 이들 알칼리토류 금속화합물, 규소화합물, 유로퓸화합물을 칭량· 조합한다.

여기서, 형광체원료끼리의 반응성을 높일 목적으로, 형광체원료, 또는 형광체원료의 가스성물(temporary baking)이나 일차 소성물에 플럭스(용매)를 혼합하여 이용해도 된다. 상기 플럭스로는, 각종 할로겐화물이나 붕소화합물을 이용할 수 있다. 상기 할로겐화물로는, 플루오르화스트론튬, 플루오르화바륨, 플루오르화칼슘, 플루오르화유로퓸, 플루오르화암모늄, 플루오르화리튬, 플루오르화나트륨, 플루오르화칼륨, 염화스트론튬, 염화바륨, 염화칼슘, 염화유로퓸, 염화암모늄, 염화리튬, 염화나트륨, 염화칼륨 등이 있으며, 붕소화합물로는 붕산, 산화붕소, 붕산스트론튬, 붕산바륨, 붕산칼슘 등이 있다. 그리고 플럭스로서 이용하는 화합물의, 형광체 1몰에 대한 몰 수는, 0.0001몰 이상 1 몰 이하의 범위, 통상은 0.001몰 이상 0.3 이하의 범위에 있다.

제 2 처리: 형광체원료의 혼합

다음에, 상기 제 1 처리에서 칭량· 조합한 소정의 몰 비율 또는 중량비율의 형광체원료를 혼합시켜 혼합 형광체원료를 얻는다. 형광체원료의 혼합에는 여러 가지 수법을 이용할 수 있다. 일례를 들면, 막자사발에 의한 혼합, 볼밀에 의한 혼합, V자형혼합기에 의한 혼합, 크로스토티믹서에 의한 혼합, 제트밀에 의한 혼합, 교반기에 의한 혼합 등이 있으며, 이들 혼합방법은 주지의 기술이다. 또 혼합방식으로는, 용매를 전혀 이용하지 않고 형광체원료만 혼합하는 건식 혼합, 혹은 물이나 유기용매 등의 용매 중에 형광체원료를 투입하고, 상기 용매 중에서 이를 분산시켜 혼합하는 습식 혼합 등을 이용할 수 있다. 상기 유기용매로서는 에탄올, 메탄올 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 습식혼합을 실시한 경우, 일반적으로는 형광체원료와 용매로 구성되는 현탁액으로부터, 예를 들어 부흐너(Buchner) 여과기 등을 이용하여 혼합 형광체원료를 여과시키고, 그 후, 건조기 등을 이용하여 여과 후의 혼합 형광체원료를 60~200℃ 정도의 온도에서 수 시간~수십 시간 건조하여 혼합 형광체원료를 얻는다.

제 3 처리: 혼합 형광체원료의 소성(燒成)

다음, 이하의 순서로 혼합 형광체원료를 소성한다. 소성에는 전기로나, 가스로나 등의 가열장치를 이용한다. 가열장치의 종류는 특히 한정되는 것은 아니며, 혼합 형광체원료를 원하는 온도, 원하는 분위기 중에서 원하는 시간 소성 가능한 것이라면 사용될 수 있다. 가열장치로서 전기로나를 이용할 경우의 일례를 들면, 튜브형 분위기로, 분위기 제어 상자형로, 벨트컨베이어로, 롤러허스로, 트레이푸셔형 연 속로 등을 이용할 수 있다. 또 일반적으로는, 혼합 형광체원료를 도가나나 보트 등의 소성용기에 넣고, 경우에 따라서는 소성용기에 덮개를 덮고 소성용기와 함께 가열하지만, 소성용기를 이용하지 않고 혼합 형광체원료만 소성해도 된다. 또 소성용기로는, 재질이 백금, 석영, 알루미늄, 지르코니아, 마그네시아, 탄화규소, 질화규소, 자기, 카아본 등으로 된 것이 사용 가능하며, 경우에 따라서는 이들을 복합시켜 이용한다.

소성온도는 800℃ 이상 1600℃ 이하의 범위이면 상기 규산염형광체를 제조할 수 있다. 이 온도범위보다 소성온도가



높을 경우에는, 형광체입자끼리가 소결 또는 용해되므로 분말상태의 규산염형광체를 얻기가 어려워지는 한편, 이 온도범위보다 소성온도가 낮을 경우에는, 형광체로부터 높은 발광을 얻기가 어려워진다. 단, 보다 높은 발광효율을 나타내는 분말상태의 규산염형광체를 얻기 위해서, 소성온도는 1000℃ 이상 1500℃ 이하의 범위가 바람직하며, 더 바람직하게는 1100℃ 이상 1450℃ 이하의 범위, 더욱 바람직하게는 1200℃ 이상 1400℃ 이하의 범위이다.

또한 소성시간은 10 분 이상 1000 시간 이하의 범위이면 충분하지만, 제조효율 향상이나 형광체의 품질 향상 등의 관점에서, 바람직한 소성시간은 30 분 이상 500 시간 이하 범위, 보다 바람직하게는 1 시간 이상 100 시간 이하의 범위이다. 소성회수에 대해서는 특히 한정되는 것은 아니지만, 형광체의 제조효율을 높이는 관점에서 적은 회수가 바람직하며, 1 회에 끝내는 것이 바람직하다.

소성분위기는 대기 중, 감압분위기, 진공분위기, 불활성가스분위기, 질소분위기, 산화분위기, 환원분위기 등 중에서 임의로 선택할 수 있다. 단, 발광중심으로로서 Eu<sup>2+</sup> 이온을 형광체 중에 형성시킬 필요가 있으므로, 소성의 최종적 단계 또는 최종에 가까운 단계에서는, 적어도 Eu<sup>2+</sup> 이온을 형광체 중에 형성시킬 수 있는 분위기 중에서 소성할 필요가 있다. 이 분위기로서는, 장치가 간편하고 저가인 이유나, 가스나 재료의 취급이 용이하다는 이유에서, 질소·수소의 혼합가스나 일산화탄소에 의한 환원분위기, 특히 질소·수소의 혼합가스분위기를 이용하는 것이 바람직하다. 또 질소·수소의 혼합가스분위기로 한정하여 설명하면, 최소한의 환원력 확보와 가스의 안전성 확보의 양 관점에서, 수소농도는 0.1% 이상 10 % 이하의 범위, 특히 1 % 이상 5 % 이하의 범위가 좋다. 또한 혼합형광체끼리의 반응을 높일 목적으로, 미리 400℃~1400℃의 대기 중 등에서 가스성을 해두는 것도 좋다.

#### 제 4 처리: 소성물의 후처리

마지막으로, 상기 소성에 의해 얻어진 소성물(형광체)에 후처리를 실시하여 규산염형광체를 얻는다. 후처리는, 주로 해쇄공정(풀어서 분말상태로 하는 공정을 말함), 분급공정, 세정공정, 건조공정을 포함한다.

해쇄공정에서는, 상기 소성에 의해 얻어진 소성직후의 형광체(입자의 응집체)를 입자상태로 분쇄한다. 여기서 소성물의 해쇄에는 여러 가지 수법을 이용할 수 있다. 일례를 들면, 막자사발에 의한 해쇄, 볼밀에 의한 해쇄, V자형혼합기를 이용한 해쇄, 크로스로터믹서를 이용한 해쇄, 제트밀에 의한 해쇄, 크러셔, 모터그라인더, 진동 컵밀, 디스크밀, 로터스피드밀, 컷밀, 해머밀에 의한 해쇄 등이 있다. 또 해쇄방식으로는, 용매를 전혀 이용하지 않고 해쇄하는 건식해쇄, 또는 물이나 유기용매 등 용매 증으로 소성물을 투입시켜, 상기 용매 중에서 이를 해쇄하는 습식해쇄를 이용할 수 있다. 상기 유기용매로서는 에탄올, 메탄올 등을 사용할 수 있다.

분급공정에서는, 상기 해쇄에 의해 얻어진 형광체입자의 집합체를 소정의 입도분포를 갖는 입자집합체로 한다. 분급에는 여러 가지 수법을 이용할 수 있지만, 일례를 들면 체에 의한 분급이나, 물 또는 알코올 등 용매 중에서의 형광체 입자 침강현상을 이용한 분급수법 등이 있다. 또 체에 의한 분급에서는 50~1000 메쉬 정도의 체를 이용하여 분급하면 반도체발광소자재료의 적용에 적합한 상기 범위(제 1 실시형태에서 설명한 범위) 내의 중심입경을 갖는 규산염형광체를 얻을 수 있다. 또한 분급방식으로서도, 용매를 전혀 사용하지 않는 건식분급, 혹은 물이나 유기용매 등 용매 증으로 해쇄물을 투입시켜, 상기 용매와 함께 이를 분급하는 습식분급을 이용할 수 있다. 예리한 입도분포를 얻을 목적으로, 이들 복수의 분급수법을 이용할 경우도 있다.

세정공정에서는, 주로 상기 소성 후에 소성물 중에 포함되는 잔류 플럭스성분이나, 해쇄 또는 분급공정 중에 제조물 증으로 혼입된 미립자를 제거한다. 세정에도 여러 가지 수법을 이용할 수 있지만, 일례를 들면, 산에 의한 세정, 알칼리에 의한 세정, 증류수나 순물 등 물에 의한 세정, 에탄올이나 메탄올 등 유기용매에 의한 세정 등이 있으며, 해쇄 또는 분급 후의 형광체입자를 형광체재료의 종류나 조성에 따라 적절하게 선택한 용매를 이용하여 세정한다. 또 해쇄 또는 분급공정을 습식으로 하여, 이들 공정이 세정공정을 겸하도록 해도 된다. 또한 제조하는 형광체의 종류에 따라서는 세정공정의 생략도 있을 수 있다.

건조공정에서는 해쇄공정, 분급공정, 세정공정을 거쳐 얻어지는 형광체입자의 집합체를 가열시켜, 이에 다량 또는 소량 함유되는 물이나 유기용매 등의 용매를 증발, 건조시켜, 최종제품 또는 최종제품에 가까운 형광체입자의 집합체를 얻는다. 건조에도 여러 가지 수법을 이용할 수 있지만, 일례를 들면, 항온건조기나 진공건조기에 의한 건조이다. 그리고 항온건조기를 이용할 경우에는, 60~300℃ 정도 범위 내 온도에서 30 분~100 시간 정도 건조시킨다. 또 제조하는 형광체의 종류에 따라서는 세정공정과 함께 건조공정의 생략도 있을 수 있다.

여기서, 상기한 해쇄공정, 분급공정, 세정공정 및 건조공정의 조합방법이나, 순서, 회수 등은 형광체의 종류나 목적에 따라 임기 응변으로 결정할 수 있다.

#### -규산염형광체 제조방법의 구체예-

이하, 규산염형광체 제조방법의 구체예를 플럭스의 효과와 함께 실험데이터를 이용하여 설명한다.

도 11은, 규산염형광체의 일차소성 후 발광강도(주 발광피크 강도) 및 이차소성 후 발광강도(주 발광피크 강도)를 일차소성온도의 함수로서 나타내는 도이다. 도 11에 나타내는 일차소성 후 발광강도는,  $(\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 의 형광체조성이 되도록 조합한 형광체원료를, 실온에서 1400℃의 환원분위기(질소수소혼합가스) 중에서 2시간 소성(일차소성)하여 얻어진 일차소성물의 데이터이다. 또 도 11에 나타내는 이차소성 후 발광강도는, 플럭스로서의 염화바륨( $\text{BaCl}_2$ )을 상기 일차소성물 에,  $(\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  규산염형광체 :  $\text{BaCl}_2 = 1\text{mol} : 0.1\text{mol}$ 의 비율로 칭량하여 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 1400℃의 환원분위기 중에서 2시간 소성(이차소성)하여 얻어진 이차소성물의 데이터이다. 도 11에 나타내는 일차소성물의 발광강도는 참고를 위해 나타낸 것이다. 이 규산염형광체는, 이와 같이 일차소성(단, 생략할 수도 있다), 플럭스 첨가·혼합, 이차소성의 소성순서를 거쳐 제조하는 것이 가능하다.

여기서, 일차소성물의 X선회절 패턴으로부터, 적어도 800℃ 이상의 일차소성온도에서 소성된 일차소성물 중에는, 사방정계 결정구조를 갖는  $(\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  규산염형광체가 존재하는 것이 확인되었다. 또 1000℃, 1200℃, 1400℃의 일차소성온도에서의 소성에 의해 얻어진 일차소성물은, 사방정계 결정구조를 가지며 거의 단일 결정상인 규산염형광체인 것도 확인했다.

또한 이차소성물의 X선회절 패턴에서, 일차소성온도에 관계없이 모든 이차소성물이, 사방정계 결정구조를 갖는  $(\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  규산염형광체인 것을 확인했다. 즉, 도 11은 플럭스를 사용하지 않아도 800~1400℃의 일차소성에 의해 규산염형광체를 얻을 수 있으며, 실온(일차소성 없음)~1400℃의 온도에서 소성된 일차소성물에 플럭스를 첨가 혼합하여 재소성(이차소성)하면, 더욱 발광강도가 강한(플럭스를 사용하지 않는 경우의 약 1.4~1.6 배) 규산염형광체를 얻을 수 있음을 나타낸다.

#### -반도체발광소자 제조방법의 제 1 구체예-

다음으로 본 발명 반도체발광소자 제조방법의 구체예에 대해 도면을 참조하면서 설명한다. 제 1 구체예로서, 트랜스퍼 공법에 의한 백색발광의 반도체발광소자 제조방법 및 제조장치에 대하여 설명한다. 도 12의 (a)~(d)는 제 1 구체예에 있어서 반도체발광소자의 제조공정을 나타내는 단면도이다.

먼저, 도 12의 (a)에 나타내는, 청색LED인 청색발광 반도체칩(101)을 준비한다. 이 청색발광 반도체 칩(101)은, 예를 들어 GaN 등을 이용한 450nm~560nm 범위에 발광스펙트럼의 피크를 갖는 청색LED이며, 주변 상에 양극(101a)과 음극(101b)을 갖는다.

그리고 도 12의 (b)에 나타내는 공정에서, 청색발광 반도체칩(101)을 제너다이오드(102) 상에 플립칩 접속법으로 탑재하고 고정시킨다. 이 때, 청색발광 반도체소자(101)와 제너다이오드(102)를 서로 전기적으로 접속한다. 구체적으로는, 청색발광 반도체칩(101)의 양극(101a)과 제너다이오드의 음극(102b)을 서로 전기적으로 접속하고, 청색발광 반도체칩(101)의 음극(101b)과 제너다이오드의 양극(102a)을 서로 전기적으로 접속한다.

다음으로, 도 12의 (c)에 나타내는 공정에서, 청색발광 반도체칩(101)이 고정된 제너다이오드(102)를 기판(103) 상에 탑재하고 고정시킨다. 이 때, 기판(103) 상에 은페이스트 등의 접착재료를 사용하여 제너다이오드(102)를 기판(103) 상에 고정시킨다. 또 이 때의 접착재료로는 땀납 등의 다른 접착재료라도 된다.

그 후, 제너다이오드(102)의 양극(102a)을 기판(103)에 형성된 소정의 전극단자(104)에 접속한다. 본 실시형태에서, 이 접속에는 금 와이어(105)를 사용하여 양극(102a)을 전극단자(104)에 접속한다. 이로써 청색발광 반도체칩(101)의 음극이 기판(103)의 전극단자(104)에 전기적으로 접속된다. 또, 제너다이오드(102)의 음극(102b)을 기판(103)에 형성된 전극단자(104)에 접속해도 되며, 제너다이오드(102)의 양극(102a) 및 음극(102b)을 기판(103)에 형성된 별개의 전극단자(104)에 접속해도 된다.

다음 도 12의 (d)에 나타내는 공정에서, 청색발광 반도체칩(101)(청색LED)으로부터 발하는 광이 통과하도록, 형광체 입자를 갖는 수지를 형성한다. 구체적으로는, 기판(103)을 소정의 금형(107) 내에 배치하고, 붓입수지를 이 금형(107)에 주입한다. 일반적으로는, 다수의 금형(107)을 갖는 붓입장치를 이용하여, 백색 광을 방출하는 다수의 반도체발광소자를 한번에 형성한다. 여기서, 붓입수지로서 에폭시수지(106) 중에 형광체입자(108)를 분산시킨 것을 이용한다. 이 후, 백색 광을 방출하는 반도체발광소자를 금형(107)에서 분리시킨다. 에폭시수지는 닛토덴코공사(日東電工社)제 NTT 8506의 에폭시수지를 사용한다. 이 후, 에폭시수지를 경화시킨다.

도 13의 (a), (b)는 각각 차례로, 제 1 구체예의 제조공정에 의해 형성된 반도체발광소자의 상면도 및 단면도이다. 단, 도 13의 (a)에서는 에폭시수지(106) 및 형광체입자(108)를 투명체로 취급한다. 도 13의 (a), (b)에 나타내는 바와 같이, 기판(103) 상에 제너다이오드(102)를 개재하고 탑재된 청색발광 반도체칩(청색LED(101))과, 에폭시수지(106)에 형광체입자(황색형광체입자)(108)가 비교적 균일하게 분산 존재한 형광체층(109)을 갖는 반도체발광소자가 얻어진 다.

이상, 트랜스퍼 공법에 의한 백색발광 반도체소자의 제조방법으로는, 청색발광소자인 청색LED(101)를 제너다이오드(102)(기판)에 접속하는 공정과, 청색LED(101)로부터 발하는 광이 통과하도록, 형광체입자(108)와 수지(106)를 형성하는 공정을 갖는다.

또 상세하게는 도 49에 나타내는 바와 같이, 제너다이오드(102)를 복수 갖는 웨이퍼(109) 상에 청색발광소자인 청색LED를 각각의 제너다이오드에 접속하는 공정과, 청색LED로부터 발하는 광이 통과하도록 형광체를 갖는 수지를 형성하는 공정과, 제너다이오드를 각각 분리하는 공정을 갖는다.

이와 같은 제조방법에 의해, 청색LED와, 청색LED에 전기적으로 접속되는 제너다이오드(기판)와, 청색LED로부터 발하는 광이 통과하도록 형성된 형광체입자가 수지 중에 분산된 형광체층을 갖는 백색발광의 반도체발광소자를 제조할 수 있다.

여기서, 제너다이오드가 없으며, 청색LED와, 청색LED로부터 발하는 광이 통과하도록 형광체입자를 수지 중에 분산시켜 구성되는 형광체층을 갖는 백색발광의 반도체발광소자를 제조할 수도 있다.

또 본 구체예의 청색LED를 구성하는 재료로는, 질화갈륨계화합물 반도체, 셀렌화아연 반도체, 산화아연 반도체가 있다. 형광체재료로는 상술한 제 1 실시형태에서 서술한 형광체를 이용할 수 있으며, 특히 규산염형광체를 선택하는 것이 바람직하다.

#### -반도체발광소자 제조방법의 제 2 구체예-

제 2 구체예로서, 포탄형 백색발광 반도체발광소자의 제조방법 및 제조장치에 대하여 설명한다. 도 14의 (a)~(c)는 제 2 구체예의 반도체발광소자 제조공정 중 전반부분을 나타내는 단면도이다. 도 15의 (a), (b)는 제 2 구체예의 반도체발광소자 제조공정 중 후반부분을 나타내는 단면도이다.

우선 도 14의 (a)에 나타내는 공정에서, 청색LED(101)를 설치대(110)(리드프레임) 위에 탑재하고 고정시킨다. 이 설치대(110)는 청색발광 반도체소자(101)를 배치하기 위한 오목부(111)와, 오목부(111)에 접속된 단자(112)와, 오목부(111)에 접속되지 않는 단자(113)를 갖는다. 실제로는, 단자(112)와 단자(113)는, 이들 단자가 떨어지는 것을 방지하기 위해 단자와 같은 금속으로 오목부(111)의 반대쪽에서 접속되지만, 후의 공정에서 이 접속은 절단된다. 또 단자(112)는 오목부(111)에 접속되지 않아도 된다. 여기서 도 14의 (a)에 나타내는 바와 같이, 청색LED(101)는 오목부(111)의 저면 상에 배치되고, 은페이스트 등 접착재료를 이용하여 단자(112)에 고정된다. 또 이 때 접착재료로서는, 땀납 등의 다른 접착재료라도 된다.

이 후, 도 14의 (b)에 나타내는 공정에서 청색LED(101)의 양극 및 음극과 단자(112c, 113)를 각각 금 와이어(114)로 전기적으로 접속한다.

다음 도 14의 (c)에 나타내는 공정에서, 오목부(111)에 형광체입자(116)와 수지(115)의 혼합체를 설치대(110)의 오목부(111) 내로 도입한다. 여기서 수지(115)로는 에폭시수지를 이용하며, 이 에폭시수지 중에 형광체입자(116)가 분산된다. 그리고 이 에폭시수지를 가열온도 115℃, 가열시간 12 시간의 조건, 또는 가열온도 120℃, 가열시간 5 시간의 조건으로 경화한다. 이로써 형광체입자(116)가 수지(115) 중에 분산된 형광체층(119)을 형성한다. 이 제 2 구체예에서는 에폭시수지로서 파인폴리머즈(FINE POLYMERS)사제 에폭시수지를 사용한다. 그리고 오목부(111) 내에 주입되는 수지(115)로서, 열에 의한 경화가 필요 없는 수지재료, 예를 들어 자외선조사에 의해 경화하는 에폭시수지(유화(油化)셀사제 YL6663)나, 경화제에 의해 경화되는 수지재료를 이용하면, 가열 시 수지(115)의 연화를 억제할 수 있다. 따라서 수지(115) 경화 전에 수지(115)가 연화하는 것에 기인하는, 형광체입자(116)의 침강 촉진이란 현상을 방지할 수 있다. 따라서 열에 의한 경화를 필요로 하지 않는 수지재료를 이용함으로써, 수지(115) 중의 형광체(116) 분산성을 보다 균일하게 할 수 있다.

이 후, 도 15의 (a)에 나타내는 공정에서 이 설치대(110)를 소정의 금형(117)에 반전시켜 배치하고, 봉입을 위한 수지(118)를 이 금형(117)에 주입한다. 여기서 봉입을 위한 수지(118)로는 에폭시수지를 이용한다. 그리고 이 봉입을 위한 수지(118)는 백색발광소자의 신뢰성의 관점에서, 열에 의해 경화하는 에폭시수지를 이용하는 것이 바람직하다. 그러나 열에 의해 경화하지 않는 수지를 이용하는 것도 가능하다.

이 후, 수지를 경화시킴으로써, 도 15의 (b)에 나타내는 바와 같은 포탄형 백색발광 반도체발광소자가 얻어진다. 즉, 형광체입자(116)가 수지(115) 중에 분산된 형광체층(119)을 가지며, 제 1 실시형태에서 설명한 바와 같은 색조가 양호한 백색 광을 방출하는 포탄형 반도체발광소자가 얻어진다.

여기서 청색LED(101)를 설치하는 설치대(110)는 단면이 오목형상이면 된다. 따라서 설치대(110)는, 청색LED를 설치하기 위한 설치부(112a)(여기서는 오목부의 저면)와, 설치부(112a)를 둘러싸는 측부(112b)와, 단자(112c, 113)를

구비하며 설치부(112a)와 측부(112b)로 구성된 공간(오목부(111))에 형광체층을 형성할 수 있는 구조를 갖는다. 오목부(111)의 형상은 한쪽 저면이 개방된 원주, 다각주나, 저면이 개방된 원추, 다각추나, 또 상면 또는 하면이 개방된 원추대, 다각추대 중 어느 것이라도 된다.

이와 같이 측부(112b)가, 설치부(112a)(저면)에 설치된 청색LED(101)가 발하는 광을 반사하는 구성으로 함으로써, 반도체발광소자 전체적인 외부광 추출효율을 향상할 수 있다.

또 형광체입자(116)가 분산된 수지(115)를 오목부(111) 측부의 높이보다 낮은 위치까지 충전하는 것, 즉 형광체층(119)이 오목부(111)의 상단에 달하지 않는 것이 바람직하다. 이는 오목부(111)의 형상이 원주, 다각주, 원추, 다각추, 원추대, 다각추대의 어느 경우에도 공통되는 것이다. 이로써 백색발광 반도체발광소자를 복수 개 설치하고 각각 반도체발광소자로부터의 발광을 이용할 경우, 어느 반도체발광소자와, 이에 인접하는 반도체발광소자 사이에서, 한쪽이 발한 청색 광이 다른 쪽 반도체발광소자 수지 중 형광체입자를 여기시켜 크로스토크를 일으키는 문제를 해소할 수 있다. 특히 이 청색발광 반도체소자의 청색 광과, 이 청색 광에 의해 여기된 형광체의 황색 광에 의해 백색 광을 발하는 소자에 있어서는, 청색 광이 외부로도 방출되는 구조이므로, 이와 같은 크로스토크의 문제는 중대하지만, 형광체층(119)이 오목부(111) 측부(112b)의 높이보다 낮기 때문에, 이와 같은 크로스토크를 해소할 수 있다.

이상과 같이 제 2 구체예의 반도체발광소자 제조방법은, 청색LED(101)를 설치부(112a)에 설치하는 공정(또는 수단)과, 청색LED로부터 발하는 광이 통과하도록, 형광체입자(116)와 수지(115)의 혼합체로 구성되는 형광체층(119)을 형성하는 공정(또는 수단)을 갖는 제조방법(또는 제조장치)이다.

더 상세하게는, 상기 수지를 형성하는 공정(또는 수단)은, 설치부(112a)와 측부(112b) 사이에 형성되는 오목부(111)에,

형성하는 공정(또는 수단)을 갖는 제조방법(또는 제조장치)이다. 보다 상세하게는 상기 청색발광다이오드를 설치부에 설치하는 공정(또는 수단)과, 상기 청색발광다이오드로부터 발하는 광이 통과하도록, 형광체를 갖는 제 1 수지를 형성하는 공정(또는 수단)과, 상기 청색발광다이오드로부터 발하는 광이 통과하도록, 형광체를 갖지 않는 제 2 수지를 형성하는 공정(또는 수단)을 갖는 제조방법(또는 제조장치)이다. 여기서, 제 1 수지에는 열에 의해 경화하지 않는 수지를, 제 2 수지에는 열에 의해 경화하는 수지를 선택하는 것이 바람직하다.

또 청색LED를 구성하는 재료로는, 질화갈륨계화합물 반도체, 셀렌화아연 반도체, 산화아연 반도체를 이용할 수 있다. 형광체재료로는, 제 1 실시형태에서 설명한 재료를 이용할 수 있으며, 특히 규산염형광체를 선택하는 것이 바람직하다.

본 구체예에서는 수지(125)로서 에폭시수지를 이용하지만, 실리콘수지 등 다른 수지를 이용해도 된다.

또 청색LED의 양극 및 음극과 각 단자 사이의 전기적 접속은 금 와이어로 하 지만, 와이어로는 전기적 접속이 가능한 재료이면 된다. 예를 들어 알루미늄 와이어 등을 이용해도 된다.

#### -반도체발광소자 제조방법의 제 3.구체예-

제 3 구체예로서 사이드뷰형 백색발광 반도체소자의 제조방법 및 제조장치에 대하여 설명한다. 도 16의 (a)~(c)는 제 3 구체예의 반도체발광소자 제조공정 중 전반부분을 나타내는 단면도이다.

먼저 도 16의 (a)에 나타내는 공정에서 청색LED(101)를 케이싱(120) 위에 탑재하고 고정시킨다. 이 케이싱(120)은 청색LED(101)를 배치하기 위한 기부(120)와, 측부(121)와, 오목부(128)의 저면 상으로부터 케이싱(120)의 측부(121)를 관통하고 외부로 연장된 외부접속단자(122, 123)를 갖는다. 여기서 도 16의 (a)에 나타내는 바와 같이, 청색LED(101)는 오목부(128)의 저면에 설치되고 은페이스트 등 접착재료를 이용하여 고정된다. 또 이 때의 접착재료로서는 땀납 등 다른 접착재료라도 된다.

이 후, 도 16의 (b)에 나타내는 공정에서, 청색LED(101)의 양극 및 음극과 단자(122, 123)를 각각 금 와이어(124)로 전기적으로 접속한다.

다음에 도 16의 (c)에 나타내는 공정에서 수지(125) 및 형광체입자(126)의 혼합체를 케이싱(120)의 오목부(128) 내에 주입한다. 이 구체예에서는 수지(125)로서 에폭시수지를 이용하여, 이 에폭시수지 중으로 형광체입자(126)를 분산시킨다. 그리고 이 에폭시수지를 가열온도 115℃, 가열시간 12 시간의 조건, 또는 가열온도 120℃, 가열시간 5 시간의 조건으로 경화한다. 이로써 형광체입자(116)가 수지(115) 중에 분산된 형광체층(119)을 형성한다. 이 제 2 구체예에서는 에폭시수지로서 파인폴리머즈사제 에폭시수지를 사용한다. 또 오목부(128) 내에 주입되는 수지(125)로서, 열에 의한 경화가 필요 없는 수지재료, 예를 들어 자외선조사에 의해 경화되는 에폭시수지(유화셀사제 YL6663)나,

경화제에 의해 경화되는 수지재료를 이용하면, 가열 시 수지(125)의 연화를 억제할 수 있다. 따라서 수지(125)의 경화 전에 수지(125)가 연화되는 것에 기인하는, 형광체입자(126)의 침강 촉진이란 현상을 방지할 수 있다. 따라서 열에 의한 경화를 필요로 하지 않는 수지재료를 이용함으로써, 수지(125) 중 형광체(126) 중의 분산성을 보다 균일하게 할 수 있다.

이 후, 수지를 경화함으로써, 도 16의 (c)에 나타내는 바와 같은 사이드뷰형 백색발광 반도체발광소자가 얻어진다. 즉, 형광체입자(126)가 수지(125) 중에 분산된 형광체층(129)을 가지며, 제 1 실시형태에서 설명한 바와 같은 색조 양호한 백색 광을 방출하는 포탄형 반도체발광소자가 얻어진다.

여기서 청색LED(101)를 설치하는 케이싱(120)은 단면이 오목형상이면 된다. 따라서 케이싱(120)은, 청색LED를 설치하기 위한 기부(120)와, 기부(120) 상에서 오목부(128)를 둘러싸는 측부(121)와, 외부접속단자(122, 123)를 구비하며, 기부(120)와 측부(121)로 구성된 공간(오목부(128))에 형광체층을 형성하는 것이 가능한 구조를 갖는다. 오목부(128)의 형상은 한쪽 저면이 개방된 원주, 다각주나, 저면이 개방된 원추, 다각추나, 또, 상면 또는 하면이 개방된 원추대, 다각추대 중 어느 것이라도 된다.

이와 같이 측부(121)가, 기부(120)에 설치된 청색LED(101)가 발하는 광을 반 사하는 반사판으로서 기능하는 구성으로 함으로써, 반도체발광소자 전체적인 외부광 추출효율을 향상할 수 있다.

또 형광체입자(126)가 분산된 수지(125)를 측부(121)(오목부의 측벽)의 높이보다 낮은 위치까지 충전하는 것, 즉 형광체층(129)이 오목부(111)의 상단에 달하지 않는 것이 바람직하다. 이는 오목부(128)의 형상이 원주, 다각주, 원추, 다각추, 원추대, 다각추대의 어느 경우에도 공통되는 것이다. 이로써, 백색발광 반도체발광소자를 복수 개 설치하고 각 반도체발광소자로부터의 발광을 이용할 경우, 어느 반도체발광소자와, 이에 인접하는 반도체발광소자 사이에서, 한쪽이 발한 청색 광이 다른 쪽 반도체발광소자 수지 중의 형광체입자를 여기시켜, 크로스토크를 일으킨다는 문제를 해소할 수 있다. 특히 이 청색발광 반도체소자의 청색 광과 이 청색 광에 의해 여기된 형광체의 황색 광에 의해 백색 광을 발하는 소자에 있어서는, 청색 광이 외부로도 방출되는 구조이므로 이와 같은 크로스토크의 문제는 증대하지만, 형광체층(129)이 측부(121)의 높이보다 낮기 때문에, 이와 같은 크로스토크를 해소할 수 있다.

이상과 같이 제 2 구체예의 반도체발광소자 제조방법은, 청색LED(101)(청색발광소자)를 기부(120)에 설치하는 공정과, 청색LED로부터 발하는 광이 통과하도록, 형광체입자(116)와 수지(115)의 혼합체로 구성되는 형광체층(119)을 형성하는 공정을 갖는 제조방법이다.

더 상세하게는, 청색발광소자를 기부에 설치하는 공정과, 청색발광소자로부터 발하는 광이 통과하도록 형광체층을 형성하는 공정과, 상기 청색발광다이오드로 부터 발하는 광이 통과하도록, 형광체를 갖지 않는 투과성수지를 형성하는 공정을 갖는 제조방법이다. 여기서 형광체층을 구성하는 수지로는, 열에 의해 경화되지 않는 수지를, 형광체를 갖지 않는 수지로는, 열에 의해 경화되는 수지를 선택하는 것이 바람직하다.

또 청색LED를 구성하는 재료로는, 질화갈륨계화합물 반도체, 셀렌화아연 반도체, 산화아연 반도체를 이용할 수 있다. 형광체재료로는 제 1 실시형태에서 설명한 재료를 이용할 수 있으며, 특히 규산염형광체를 선택하는 것이 바람직하다.

본 구체예에서는 수지(125)로서 에폭시수지를 이용하지만, 실리콘수지 등 다른 수지를 이용해도 된다.

또 청색LED의 양극 및 음극과 각 단자 사이의 전기적 접속은 금 와이어로 행하지만, 와이어로는 전기적 접속이 가능한 재료이면 된다. 예를 들어 알루미늄 와이어 등을 이용해도 된다.

여기서, 상기 각 구체예에 관한 반도체발광장치의 제조공정에 있어서, 형광체입자는 수지 중에 가능한 한 균일하게 분산돼있는 것이 바람직하다. 그래서, 반도체발광소자의 제조공정에 있어서 형광체입자를 수지 중에 균일하게 분산시키기 위한 구체예에 대하여 이하에 설명한다.

-형광체입자를 균일하게 분산시키기 위한 제 1 구체예-

제 1 구체예에서는 수지의 경화 중에 진동을 가하는 방법 및 장치에 대하여 설명한다. 도 17의 (a), (b)는 반도체발광소자의 제조공정에서 초음파진동을 가하는 2 가지 방법을 각각 나타내는 평면도이다. 즉, 도 17의 (a)에 나타내는 바와 같이, 초음파진동층(130)(KAJODENNKI사제) 중에 금형(107)을 설치하여 수지(106)를 경화시키는 동안, 금형(107) 전체에 진동을 가함으로써 수지(106) 중에 형광체입자(108)를 균일하게 분산시킬 수 있다. 또 도 17의 (b)에 나타내는 바와 같이, 진동부가수단(131)(초음파호른)에 의해 금형(107)에 직접 진동을 가해도 된다. 예를 들어 수지(106)와 형광체입자(109)의 비중차가 크기 때문에, 도 21의 (b)에 나타내는 바와 같이 형광체층(109) 중에서 수지(106)의 저부로 형광체입자(108)가 침강했다 하더라도, 도 17의 (a), (b)에 나타내는 바와 같이 금형(107)을 진동시킴으로

써, 형광체입자(108) 및 수지(106)가 진동하여 도 21의 (d)에 나타내는 바와 같이, 수지(106) 중에 형광체입자(108)가 균일하게 분산되게 된다.

도 18의 (a), (b)는 반도체발광소자 제조방법의 제 1 구체예(포탄형 반도체발광소자의 제조방법)에 있어서의 초음파 진동을 가하는 2 가지 방법을 각각 나타내는 평면도이며, 도 15의 (b)에 나타난 공정에서 초음파진동을 가할 때의 상태를 나타낸다. 즉, 도 18의 (a)에 나타내는 바와 같이, 초음파진동층(130)(KAJODENNKI사제) 안에 금형(117)을 설치하고 수지(115)를 경화시키는 동안, 금형(117) 전체에 진동을 가함으로써 수지(115) 중에 형광체입자(116)를 균일하게 분산시킬 수 있다. 또 도 18의 (b)에 나타내는 바와 같이, 진동부가수단(131)(초음파호른)에 의해 금형(117)에 직접 진동을 가해도 된다. 예를 들어 수지(115)와 형광체입자(116)의 비중차가 크므로, 도 21의 (a)에 나타내는 바와 같이 형광체층(119) 중에서 수지(115)의 저부로 형광체입자(116)가 침강했다 하더라도, 도 18의 (a), (b)에 나타내는 바와 같이 금형(117)을 진동시킴으로써 형광체입자(116) 및 수지(115)가 진동하여, 도 21의 (c)에 나타내는 바와 같이 수지(115) 중에 형광체입자(116)가 균일하게 분산되게 된다.

마찬가지로, 반도체발광소자 제조방법 제 3 구체예(사이드뷰형 반도체발광소자의 제조방법)의 도 16의 (c)에 나타난 공정에서, 초음파진동장치(130) 또는 초음파부가수단(131)을 사용할 수 있다. 이 경우에도, 예를 들어 수지(125)와 형광체입자(126)의 비중차가 크기 때문에, 형광체층(129) 중에서 수지(125)의 저부로 형광체입자(126)가 침강했다 하더라도, 형광체입자(126) 및 수지(125)를 진동시킴으로써 수지(125) 중에 형광체입자(126)가 균일하게 분산하게 된다.

#### -형광체입자를 균일하게 분산시키기 위한 제 2 구체예-

제 2 구체예에서는, 수지의 경화 중에 금형을 상하반전시키는 방법 및 장치에 대하여 설명한다. 도 19의 (a), (b)는 반도체발광소자의 제조공정 중에 금형을 상하반전시키는 방법을 나타내는 평면도이며, 금형을 상하반전시킬 때의 상태를 나타낸다. 즉, 도 19의 (a)에 나타내는 바와 같이 회전축(141)과, 회전축(141)을 회전시키는 구동모터(도시 생략)를 갖는 반전수단을 이용하여, 금형(107)에 회전축(141)을 장착하고 수지(106)를 경화시키는 동안, 금형(107) 전체를 도 19의 (a)에 나타내는 정상위치와 도 19의 (b)에 나타내는 반전위치 사이에서 상하반전을 반복시킴으로써 수지(106) 중에 형광체입자(108)를 균일하게 분산시킬 수 있다. 예를 들어 수지(106)와 형광체입자(108)의 비중차가 크기 때문에, 도 21의 (b)에 나타내는 바와 같이 형광체층(109) 중에서 수지(106)의 저부로 형광체입자(108)가 침강했다 하더라도, 도 19의 (a), (b)에 나타내는 바와 같이 금형(107)을 상하반전시킴으로써 형광체입자(106) 및 수지(106)가 이동하여, 도 21의 (d)에 나타내는 바와 같이 수지(106) 중에 형광체입자(108)가 균일하게 분산하게 된다.

여기서, 금형(107)을 반전시키는 회수는 많으면 많을수록 수지(106) 중 형광체입자(108)의 분산성이 좋아진다. 또 수지는 처음 1 시간에 전체의 약 90%가 경화하므로, 이 1 시간 내에 금형(107), 즉 수지(106)를 상하반전시키는 것이 바람직하다.

도 20의 (a), (b)는 반도체발광소자의 제 2 구체예에 관한 제조공정 중 도 15의 (a)에 나타난 공정에서 금형을 상하반전시킬 때의 상태를 나타낸다. 즉, 도 20의 (a)에 나타내는 바와 같이, 회전축(141)과, 회전축(141)을 회전시키는 구동모터(도시 생략)를 갖는 반전수단을 이용하여 금형(107)에 회전축(141)을 장착하고 수지(106)를 경화시키는 동안, 금형(107) 전체를 도 20의 (a)에 나타내는 정상위치와 도 20의 (b)에 나타내는 반전위치 사이에서 상하반전을 반복시킴으로써, 수지(115) 중에 형광체입자(108)를 균일하게 분산시킬 수 있다. 예를 들어 수지(115)와 형광체입자(116)의 비중차가 크기 때문에, 도 21의 (a)에 나타내는 바와 같이 형광체층(119) 중에서 수지(115)의 저부로 형광체입자(116)가 침강했다 하더라도, 도 18의 (a), (b)에 나타내는 바와 같이 금형(117)을 상하반전시킴으로써 형광체입자(116) 및 수지(115)가 이동하며, 도 21의 (c)에 나타내는 바와 같이 수지(115) 중에 형광체입자(116)가 균일하게 분산하게 된다.

이 경우에도 금형(117)을 반전시키는 회수는 많으면 많을수록 수지(115) 중 형광체입자(116)의 분산성이 좋아진다. 또 수지는 처음 1 시간에서 전체의 약 90%가 경화하므로, 이 1 시간 내에 금형(117), 즉 수지(115)를 상하반전시키는 것이 바람직하다.

마찬가지로, 반도체발광소자 제조방법 제 3 구체예(사이드뷰형 반도체발광소자의 제조방법)의 도 16의 (c)에 나타난 공정에서, 반전수단을 사용할 수 있다. 이 경우에도, 예를 들어 수지(125)와 형광체입자(126)의 비중차가 크기 때문에, 형광체층(129) 중에서 수지(125)의 저부로 형광체입자(126)가 침강했다 하더라도, 형광체입자(126) 및 수지(125)를 상하반전시킴으로써, 수지(125) 중에 형광체입자(126)가 균일하게 분산하게 된다.

#### -형광체입자를 균일하게 분산시키기 위한 제 3 구체예-

제 3 구체예에서는, 수지를 오목부나 금형에 충전한 후 경화시키는 처리를 복수 회로 나누어 실시하는 방법에 대하여 설명한다.

이 구체예에서는, 예를 들어 반도체발광소자 제조방법 제 1 구체예(트랜스퍼공법)의 도 12의 (d)에 나타난 공정에서, 형광체입자(108)를 함유하는 수지(106)를 전체량의 1/3씩 금형(107)에 충전시키고, 가열시간을 5 시간으로 하며, 가열온도를 120℃로 하여 수지(106)를 경화시킨다. 이 처리를 3 회 반복함으로써 금형(107)에 형광체층(109)을 형성한다.

이와 같이 수지의 충전·경화를 복수 회로 나누어 행함으로써, 도 21의 (b)에 나타내는 바와 같이 형광체층(109) 중에서 수지(106)의 저부로 형광체입자(108)가 침강하는 일이 없으며, 수지(106) 중에 형광체입자(108)가 비교적 균일하게 분산되게 된다.

마찬가지로, 반도체발광소자 제조방법 제 2 구체예(포탄형 반도체발광소자의 제조방법)의 도 14의 (c)에 나타난 공정, 또는 반도체발광소자 제조방법 제 3 구체예(사이드뷰형 반도체발광소자의 제조방법)의 도 16의 (c)에 나타난 공정에서, 금형 또는 오목부에 수지 충전·경화를 복수 회 행함으로써, 수지 중에 형광체입자가 비교적 균일하게 분산되게 된다.

여기서, 금형이나 오목부에 수지를 충전·경화하는 회수를 많게 할수록 수지 중 형광체입자의 분산성이 좋아진다. 단, 이 회수를 많게 하면 제조시간이 길어지므로 5 회 이하의 회수인 것이 바람직하며, 특히 3 회 정도가 가장 바람직하다.

#### -형광체입자를 균일하게 분산시키기 위한 제 4 구체예-

제 4 구체예에서는, 형광체층을 형성할 때에 고 점도의 수지를 사용하는 방법에 대하여 설명한다.

이 구체예에서는, 예를 들어 반도체발광소자의 제조공정(예를 들어 도 17의 (c)에 나타난 공정)에서, 형광체입자(108)를 함유하는 수지(106)의 점도를 높은 점도로 함으로써, 수지(106)의 경화 중에 형광체입자(108)가 침강하지 않도록 할 수 있다. 이 구체예에서는 수지(106)의 점도로서 형광체입자(108)가 침강하지 않을 정도의 점도로 한다. 바람직하게는 1 Pa·S 이상 100 Pa·S 이하 범위 내의 점도이다.

이와 같이 고 점도의 수지를 이용함으로써, 도 21의 (b)에 나타내는 바와 같이 형광체층(109) 중에서 수지(106)의 저부로 형광체입자(108)가 침강하는 일이 없으며, 수지(106) 중에 형광체입자(108)가 비교적 균일하게 분산되게 된다.

마찬가지로, 반도체발광소자 제조방법 제 2 구체예(포탄형 반도체발광소자의 제조방법)의 도 14의 (c)에 나타난 공정, 또는 반도체발광소자 제조방법 제 3 구체예(사이드뷰형 반도체발광소자의 제조방법)의 도 16의 (c)에 나타난 공정에서 고 점도의 수지를 이용함으로써, 수지 중에 형광체입자가 비교적 균일하게 분산되게 된다.

#### -형광체입자를 균일하게 분산시키기 위한 제 5 구체예-

제 5 구체예에서는, 형광체층을 형성할 때에 경화를 위한 가열을 필요로 하지 않는 수지를 사용하는 방법에 대하여 설명한다.

이 구체예에서는, 예를 들어 반도체발광소자의 제조공정(예를 들어, 도 12의 (d)에 나타난 공정)에서, 형광체입자(108)를 함유하는 수지(106)로서, 자외선에 의해 경화하는 수지(유화셀사제 YL6663)(이하, 자외선경화형수지라 함.)를 이용한다. 또 수지(106)로서 수지경화제에 의해 경화하는 수지(이하, 2액경화수지라 함.)를 이용해도 된다.

그 결과, 열에 의해 경화하는 수지에서는, 경화 전에 수지의 점도가 저하하는 시기가 있기 때문에, 형광체입자(108)의 약간의 침강이 보이는데에 반해, 열에 의한 경화를 행하지 않는 자외선경화형수지나 2액경화수지를 이용하면, 형광체입자(108)가 비교적 균일하게 수지(106) 중에 분산되는 것을 알게 됐다.

마찬가지로, 반도체발광소자 제조방법 제 2 구체예(포탄형 반도체발광소자의 제조방법)의 도 14의 (c)에 나타난 공정, 또는 반도체발광소자 제조방법 제 3 구체예(사이드뷰형 반도체발광소자의 제조방법)의 도 16의 (c)에 나타난 공정에서, 열에 의한 경화를 행하지 않는 자외선경화형수지나 2액경화수지를 이용함으로써, 수지 중에 형광체입자가 비교적 균일하게 분산되게 된다.

그리고 상기 제 1~제 5 구체예와 같이, 형광체입자를 보다 균일하게 수지 중에 분산시키는 공정 또는 수단을 취함으로써, 다음과 같은 효과를 얻을 수 있다. 형광체입자를 균일하게, 특히 수지 중에서 종방향으로 균일하게 분산시킴으로써, 형광체입자가 편재하는 경우에 비해, 청색LED가 발하는 청색 광(450nm~560nm 사이에 발광스펙트럼의 피크를 갖는 광)이 치우쳐서 존재하는 형광체입자에 과도하게 봉입되는 일없이 외부로 추출할 수 있어, 적당한 백색 광을 얻을 수 있다.

또 형광체입자가 발하는 형광 자체도, 치우쳐서 존재하는 형광체입자에 과도하게 봉입되는 일없이 외부로 추출시키는 것이 가능해진다.

또한 형광체입자가 수지 중에서 치우쳐서 존재할 경우, 특히 도 21의 (a), (c)에 나타내는 바와 같이, 형광체가 기판(103) 상에 침강해버린 경우에 비해, 같은 청색LED를 이용한 경우에 10% 정도 적은 형광체 량으로도 같은 색 온도의 백색발광 반도체소자가 제조됨과 동시에, 같은 색 온도로 휘도, 강도를 증가시킬 수 있다.

여기서, 상기 제 1~제 5 구체예의 공정 또는 수단은 단독으로도 효과를 얻을 수 있지만, 2 가지 이상을 행함으로써 가일층 상승효과가 얻어진다.

#### -형광체층의 교반에 관한 구체예-

도 22는 반도체발광소자의 캐비티 내로, 규산염형광체를 함유하는 형광체페이스트를 주입할 때 이용되는 형광체페이스트 토출장치의 바람직한 구체예를 나타 내는 단면도이다. 도 22에서 200은 원료탱크, 201은 헤드, CA는 반도체발광소자의 캐비티, 204는 펌프, 205는 분산노즐, 206은 형광체페이스트, 207은 형광체페이스트(206) 중에 함유된 형광체입자, 208은 형광체페이스트(206) 중의 수지이다. 헤드(201)는, 예를 들어 원료탱크(200)에서 이동해온 형광체페이스트(206)를 저장하는 탱크실(202)과, 형광체페이스트(206)를 캐비티(CA)로 분출하는 노즐(203)과, 탱크실(202) 내에 배치된 금속구(S)를 구비한다. 원료탱크(200)에 저장된 형광체페이스트는 순환펌프(204)의 가압에 의해 탱크실(202)로 공급되어, 노즐(203)로부터 캐비티(CA)로 연속적으로 분출된다.

원료탱크(200) 안이나 탱크실(202)에 저장된 형광체페이스트(206)는, 시간의 경과에 따라 형광체입자(207)가 응집되어, 형광체입자(207)의 응집물이 형성되는 경향이 있다. 형광체입자(207)의 응집물이 형성되면, 노즐(203)의 막힘이 발생하거나, 분출되는 형광체페이스트(206) 중 형광체입자(207)의 농도가 변화해버려, 캐비티(CA) 내에서 형광체입자(207)를 균일하게 분산시키기가 어려워지는 경우가 있다. 그래서 본 구체예의 형광체페이스트 토출장치에서는, 원료탱크(200), 탱크실(202)에 저장된 형광체페이스트(207)를 교반시킴으로써, 형광체입자(207) 응집물의 형성을 억제하도록 구성된다. 도 22에 나타내는 예에서는, 원료탱크(200)나 탱크실(202)에 금속구(S)가 들어있으며, 금속구(S)를 자력에 의해 탱크 내에서 이동시킴으로써 형광체페이스트(207)를 교반시킬 수 있다. 이로써, 원료탱크(200)나 탱크실(202) 내에서의 형광체 응집이 억제된다.

여기서, 원료탱크(200)나 탱크실(202) 내 형광체페이스트(207)의 교반방법 은, 도 22에 나타내는 바와 같은 금속구(S)를 이용하는 방법에 한정되지 않으며, 탱크실 등 내부에서 형광체페이스트(207) 농도분포의 변화를 가능한 한 억제하는 방법이라면, 다른 방법을 채용할 수 있다. 예를 들어, 탱크실(202)에 진동을 부여해도 되며, 탱크실(202)에 교반부재를 부설해두기만 해도 된다. 또 원료탱크(200) 내에 필터를 설치해두고 원료탱크(200) 내에 필터를 통해 형광체페이스트(206)를 공급함으로써, 응집물을 해체할 수 있게 된다.

또한 본 구체예의 형광체페이스트 토출장치에는, 형광체페이스트(206)의 흐름속도를 제어하는 분산노즐(205)이 구성된다. 형광체페이스트(206)가 분산노즐(205)을 통과할 때, 형광체페이스트(206) 중 형광체입자(207)의 응집물이 제트류에 의해 세분화되어, 그 응집이 풀어진다. 분산노즐(205)의 목 지름을 헤드(202)의 노즐 지름에 적합하도록 설정해두면, 원료탱크(200) 안이나, 도중의 공급로 안에서 응집된 형광체페이스트(206) 중의 응집물이 적당하게 풀어져, 노즐(203)로부터의 분출이 안정화된다. 분산노즐(205)을 통해 헤드(202)에의 형광체 응집을 억제함으로써, 노즐(203)의 막힘을 방지할 뿐 아니라, 캐비티(CA) 내에서 형광체입자(207)를 균일하게 분산시키는 것이 더욱 용이해진다. 또 분산노즐(205)을 반드시 설치할 필요는 없으며, 규산염형광체의 점도 등에 대응시켜 적절하게 설치하면 된다.

#### -형광체층의 대전-

YAG계 형광체가 침적되는 원인으로서는, 형광체와 모재의 비중차가 큰 것에 기인하여 발생하는 것으로 보아왔지만, 그 밖의 원인으로서는 YAG계 형광체가 양극에 대전돼있는 것을 생각할 수 있다. 즉, 모재인 수가지 같은 양으로 대전돼있으면, 일반적으로 양자는 서로 반발하므로 YAG계 형광체가 침적한다.

한편, 화학식  $(\text{Sr}_{1-a1-b1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Ca}_{b1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$  으로 표시되는 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체가 같은 수지에 대하여 침적되지 않는 사실과, 상기 대전과 침적의 관계를 고려하면, 이 규산염형광체입자가 수지와 반대인 음으로 대전돼있어, 양자는 서로 끌어당기는 관계에 있으므로, 규산염형광체입자는 수지 전체에 걸쳐 분산되는 것으로 생각된다. 이와 같은, 양극에 대전하는 수지로는 에폭시수지와 실리코온수지가 있다.

이상으로써, YAG계 형광체입자의 분산성을 향상시키는 수단으로서, 형광체입자를, 음극에 대전하는 산화물 등으로 피복하는 방법을 생각할 수 있다.

형광체입자의 표면에 산화물, 플루오르화물을 피복하는 방법은, 우선 형광체페이스트의 현탁액 및 필요한 산화물이나



플루오르화물 피복입자의 현탁액을 혼합교반시킨 후, 흡인 여과하여 125℃ 이상에서 건조시킨 후 350℃에서 소성한 다. 형광체와 산화물, 플루오르화물의 접착력을 향상시키기 위해 수지, 유기실란, 수성유리 등을 소량 가해도 된다.

또 형광체입자의 표면을 막형상으로 피복하는 방법으로서, 유기금속화합물의 가수분해를 이용하는 방법도 있다. 이로써, 형광체입자의 표면에, 음으로 대전하기 쉬운 산화물인  $\text{SiO}_2$  을 피복할 수 있다. 또한  $\text{Al}_2\text{O}_3$  막을 형성할 경우는, 형광체를 알루미늄의 알콕시드인  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  을 이용하여, 이를 알코올용액 중에서 혼합 교반시켜, 형광체표면에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  을 피복한다.

이와 같이 대전 극성이 수지의 대전극성과 상반된 재료로 구성된 부재를 형광체입자의 표면에 부착 또는 피복함으로써, 수지의 대전극성과 상반된 극성에 대전된 부재가 부착 또는 피복된 형광체입자의 주위를 수지분자가 둘러싸고, 형광체입자끼리의 응집이 억제됨과 동시에, 형광체입자의 침강이 방지된다는 식견을 본 발명자들은 얻었다. YAG계 형광체입자, 규산염형광체입자의 어느 경우에 있어서도, 적어도 형광체입자가 분산되는 수지와 형광체입자를 각각 역극성으로 대전시키는 부재를 선택하면, 종래와 같은 현저한 형광체입자의 침강은 발생하지 않게 됨을 본 발명자들은 발견했다.

여기서 형광체입자 표면으로의, 음 대전하는 산화물이나 플루오르화물의 피복량은, 지나치게 적으면 효과가 적으며, 지나치게 많으면 발생하는 광을 흡수해버려, 휘도가 저하할 우려가 있다. 그래서 형광체입자 표면으로의, 음 대전하는 산화물이나 플루오르화물 피복량의 바람직한 범위는, 형광체입자의 중량에 대하여 0.05%~2.0%인 것이, 본 발명자들이 실시한 여러 가지 실험에서 식견으로서 얻어졌다.

이와 같이, 본 발명의 또 다른 발명에서는  $\text{SiO}_2$  을 피복 또는 부착시킨 YAG계 형광체를 에폭시수지 중에 갖는 구성으로 한다. 즉, 음 대전하는 산화물, 플루오르화물을 부착 또는 피복시킨 YAG계 형광체를 에폭시수지 중에 갖는 구조 및 이와 같은 구조를 제조하는 방법으로 한다. 더 상세하게는, 음으로 대전하는 산화물, 플루오르화물을 부착 또는 피복시킨 YAG계 형광체를, 음으로 대전시키는 수지인 에폭시수지 중에 갖는 구조 및 이와 같은 구조를 제조하는 방법으로 함으로써, 또 청색LED의 발광이 이 에폭시수지를 통과하는 구성 및 이와 같은 구성을 제조하는 방법으로 함으로써, 도 21의 (c), (d)에 나타내는 바와 같이 형광체입자가 균일하게 분산된 백색계 광을 발광하는 반도체발광소자의 제공이 가능해진다.

-반도체발광소자의 규산염형광체의 예-

이하, 본 발명의 반도체발광소자에 관한 실시예를 기술한다.

규산염형광체 제작 순서의 예

먼저 황색계 광을 방출하는 조성의 규산염형광체입자를 제작한다. 형광체원료로서 탄산바륨( $\text{BaCO}_3$ ), 탄산스트론튬( $\text{SrCO}_3$ ), 산화유로퓸( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), 이산화규소( $\text{SiO}_2$ )의 각 분말을 이용하며, 플럭스로서 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ )을 이용한다. 형광체원료의 순도는 모두 99.9% 이상이며, 형광체원료의 중심 입경은  $10\mu\text{m}$  이상  $5\mu\text{m}$  이하의 범위 내의 것을 이용한다. 그리고 각 원료에 대해서는 흡착가스에 의한 칭량의 오차를 없애기 위해, 미리 약 900℃의 대기 중에서의 가열 전후의 중량변화를 조사하여 이를 파악한다.

분말상 탄산바륨 9.9g, 탄산스트론튬 138.0g, 산화유로퓸 2.6g, 이산화규소 30.7g 및 염화칼슘 1.7g을 전자천칭을 이용하여 칭량한 후, 이들 분말을 자동 막자사발에서 충분히 혼합시켜, 혼합형광체 원료분말을 얻는다. 그 후, 알루미늄 나보트에 혼합형광체 원료분말을 넣고, 알루미늄이나 노심관인 튜브형 분위기노 내의 소정 위치에 배치한 후, 소성을 행한다. 소성조건은 가열온도 1400℃, 수소 5% 및 질소 95%의 분위기 중에서, 가열시간은 2 시간으로 한다.

노심관 내부가 실온까지 냉각된 것을 확인한 후, 소성물(규산염형광체)을 꺼내고 해쇄, 세정, 분급 및 건조 등의 후처리를 실시한다. 이상과 같이 하여, 사방정 결정구조를 가지며 황색계 광을 방출하는 규산염형광체를 얻는다.

이하, 얻어진 규산염형광체의 특성을 사전평가한 결과를 설명한다. 여기서는 X선 회절법에 의한 규산염형광체입자의 결정구조물과, 레이저회절·산란식 입도분포 측정기에 의한 규산염형광체 입자의 입도분포 및 중심입경과, ICP발광분광 분석법을 이용하여, 이 규산염형광체의 조성과, 규산염형광체의 여기광스펙트럼 및 발광스펙트럼과, 청색여기광의 반사스펙트럼 및 청색 광에 의해 여기되는 형광체의 발광스펙트럼을 평가한다.

도 23은 규산염형광체에 대하여 실시한 X선회절 해석결과를 나타내며, 회절각과 X선회절 강도의 관계를 나타내는 X선회절 패턴도이다. 도 23에 나타내는 X선회절 패턴은, 나중에 설명하는 사방정계  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  화합물의 X선회절 패턴(도 27의 (b) 참조)과 같은 패턴이다. 이는 실시예에 관한 규산염형광체가 사방정 결정구조를 갖는 단일 결정상의( $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Eu}$ )  $_2\text{SiO}_4$  형광체임을 나타낸다.

도 24는 X선회절법에 의한 규산염형광체의 입도분포를 나타내는 도이다. 도 24에 나타내는 바와 같이, 실시예에 관한 규산염형광체입자의 입경이 약  $3\mu\text{m}$  이상  $30\mu\text{m}$  이하의 범위 내에 분포하며,  $11.5\mu\text{m}$ 의 중심 입경을 갖는 형광체입자 군으로 구성되는 형광체입을 나타낸다. 또 전자현미경관찰의 결과, 규산염형광체의 1개 입자는 둥그스름한 형상의 수 개의 일차입자가 응집되어 이루어진 것이었다. 또 상기 일차입자의 표면은 약간 거칠어 보이지만 비교적 평활한 것이었다.

다음에 ICP발광분광 분석법을 이용하여 이 규산염형광체의 조성을 평가한다. 그 결과, 상기 규산염형광체의 조성은 ( $\text{Ca}_{0.015} \text{Sr}_{0.92} \text{Ba}_{0.05} \text{Eu}_{0.015}$ ) $\text{Si}_{0.99} \text{O}_x$ 이며, 주입 시의 규산염형광체 조성비와 거의 일치했다.

다음으로 상기 규산염형광체의 여기광 스펙트럼과 발광스펙트럼을 평가한다. 이 결과는 이미 도 8에 나타낸 대로이다. 비교를 위해 도 8에는 YAG계 형광체입자의 여기광 스펙트럼과 발광 스펙트럼이 표시된다. 도 8에 나타내는 바와 같이, 이 예에 관한 규산염형광체는 250~300nm 부근에 여기광 피크를 가지며, 100~500nm의 넓은 파장범위 내의 광을 흡수하여 569nm에 발광피크를 갖는 황색계 형광체입을 나타낸다. 여기서, 규산염형광체가 방출하는 황색계 광의 CIE색도좌표에서의 색도(x, y)는 각각 (0.484, 0.506)이다.

도 25는 규산염형광체의 발광에 대하여 적분구를 이용, 적분하여 평가한 결과를 나타내는 도이다. 여기서는 상기 처리에서 얻어진 규산염형광체에 파장 470nm의 여기용 청색 광을 조사하여, 청색 여기광의 반사스펙트럼과 청색 광에 의해 여기되는 형광체의 발광스펙트럼을 평가한다. 여기서 470nm의 청색 광은 Xe램프의 광을 단색화장치에 통과시킴으로써 얻는다. 비교를 위해 도 25에는 YAG계 형광체의 상기 반사스펙트럼과 발광스펙트럼 강도도 나타낸다. 또, 도 25에서 470nm의 발광 피크는 여기광(청색 광)에 의한 것이다. 도 25에는 이 규산염형광체가 YAG계 형광체보다 3배 이상 청색 광을 반사하기 쉬운 성질을 갖는 것과, 이 규산염형광체가 YAG형광체에 비해 청색 광에 의해 여기되는 발광 강도가 약하며, YAG형광체 발광강도의 약 절반인 것을 나타낸다.

#### -규산염형광체의 각종 특성-

이하, 상기 순서에 따라 제조한 규산염형광체의 특성을 상세하게 설명한다. 도 53은 참조를 위해 규산염형광체의 대표적인 조성과 특성을 표로 나타내는 도이다. 도 53 중에 나타내는 조성은, 기본적으로 ICP발광분광 분석법에 의해 정량평가한 조성, 또는 상술한 정량분석의 결과로부터 추정될 수 있는 조성이다.

먼저 규산염형광체의 조성과 결정구조의 관계를 설명한다. 또 이하의 설명은 Eu농도( $=\text{Eu}/(\text{Sr}+\text{Ba}+\text{Ca}+\text{Eu})$ 로 정의함)를 전형적인 2 원자%(즉, Eu농도=0.02)로 하고, 1400℃의 환원분위기 중에서 2 시간의 소성에 의해 얻은 규산염형광체에 대한 것이다.

규산염형광체는 앞에서 설명한 바와 같이, 조성에 의해 적어도 사방정계, 단사정계, 육방정계 3개의 결정구조를 취할 수 있다. 이들 각종 결정구조에 대하여 도 26의 (a)~도 30의 (b)를 참조하면서 설명한다.

도 26의 (a), (b)는 각각 차례로, Ca과 Ba을 전혀 함유하지 않는 ( $\text{Sr}_{0.98} \text{Eu}_{0.02}$ ) $\text{SiO}_4$  형광체 및 주지의 단사정계  $\text{Sr}_2 \text{SiO}_4$  화합물의 각 X선회절 패턴도이다. 도 27의 (a), (b)는 각각 차례로, Ca을 전혀 함유하지 않으며 Ba을 치환량 5 원자% 함유하는 ( $\text{Sr}_{0.93} \text{Ba}_{0.05} \text{Eu}_{0.02}$ ) $\text{SiO}_4$  형광체 및 주지의 사방정계  $\text{Sr}_2 \text{SiO}_4$  화합물의 각 X선회절 패턴도이다. 도 28의 (a), (b)는 각각 차례로, Ca과 Sr을 전혀 함유하지 않는 ( $\text{Ba}_{0.98} \text{Eu}_{0.02}$ ) $\text{SiO}_4$  형광체 및 주지의 사방정계  $\text{Ba}_2 \text{SiO}_4$  화합물의 각 X선회절 패턴도이다. 도 29의 (a), (b)는 각각 차례로, Ca과 Ba을 각각 38 원자%, 60 원자% 함유하는 ( $\text{Ca}_{0.38} \text{Ba}_{0.60} \text{Eu}_{0.02}$ ) $\text{SiO}_4$  형광체 및 주지의 육방정계  $\text{Ba}_{0.3} \text{Ca}_{0.7} \text{SiO}_4$  화합물의 각 X선회절 패턴도이다. 도 30의 (a), (b)는 각각 차례로, Sr과 Ba을 전혀 함유하지 않는 ( $\text{Ca}_{0.98} \text{Eu}_{0.02}$ ) $\text{SiO}_4$  형광체 및 주지의 단사정계  $\text{Ca}_2 \text{SiO}_4$  화합물의 각 X선회절 패턴도이다.

여기서 각 X선회절 패턴도는, 상온상압 조건하에서 측정된 데이터이다. 또 도 26의 (b), 도 27의 (b), 도 28의 (b), 도 29의 (b), 도 30의 (b)는 각각 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드에 의해 공지화된 화합물의 데이터이며, 각 도면에는 화합물번호가 표시된다. 도 26의 (a)~30의 (a)와, 도 26의 (b)~30의 (b)의 X선회절 패턴 각각의 대비에 의해, 본 예에서 작성된 형광체의 결정구조는 각각 단사정계, 사방정계, 사방정계, 육방정계, 단사정계인 것을 알 수 있다.

또 규산염형광체의 조성과 주 결정구조의 관계는 도 53에 나타내는 바이다. ( $\text{Sr}, \text{Ba}$ ) $\text{SiO}_4$ :Eu<sup>2+</sup> 형광체 및 ( $\text{Ca}, \text{Sr}$ ) $\text{SiO}_4$ :Eu<sup>2+</sup> 형광체는, 단사정계와 사방정계의 결정구조를 취할 수 있다. ( $\text{Ca}, \text{Ba}$ ) $\text{SiO}_4$ :Eu<sup>2+</sup> 형광체는, 사방정계와 육방정계와 단사정계의 결정구조를 취할 수 있다. 또 Sr치환량( $=\text{Sr}/(\text{Sr}+\text{Ba}+\text{Ca}+\text{Eu})$ )이 적어도 50 원자% 이상인 ( $\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ) $\text{SiO}_4$ :Eu<sup>2+</sup> 형광체의 결정구조는 사방정이다.

결정구조 면에서 특히 주목해야 할 물질은 ( $\text{Sr}_{1-a-1-x} \text{Ba}_{a1} \text{Eu}_x$ ) $\text{SiO}_4$  형광체이다. Ba을 전혀 함유하지 않는 순수한 ( $\text{Sr}_{1-x} \text{Eu}_x$ ) $\text{SiO}_4$  형광체는, 적어도  $0 \leq x \leq 0.1$ 의 Eu농도범위 내에서는 단사정계 결정구조를 갖지만,

Ba 치환량(=Ba/(Sr+Ba+Ca+Eu))으로서 1 원자% 정도 이상의 Ba를 함유함으로써,  $(\text{Sr}_{1-a1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$  형광체는 적어도 Eu농도가  $0 \leq x \leq 0.3$  범위 내에서는 사방정계 결정구조를 갖게 된다(도 53 참조).

도 31의 (a), (b)는 Si의 일부가 Ge으로 치환된  $(\text{Sr}_{0.84}\text{Ba}_{0.14}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4$  형광체 및 주지의 사방정계  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  화합물의 각 X선회절 패턴도이다. 도 31의 (a), (b)는 참고를 위해 나타낸 것으로, 양 도면의 패턴이 일치하는 점에서, Si의 일부가 Ge으로 치환된  $(\text{Sr}_{0.84}\text{Ba}_{0.14}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4$  형광체의 결정구조가 사방정계임을 알 수 있다. 또 실험데이터는 생략하지만, Si의 일부가 Ge으로 치환된  $(\text{Sr}_{0.84}\text{Ba}_{0.14}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4$  형광체의 결정구조는, Ge치환량(=Ge/(Si+Ge))이 0~100 원자%의 전 치환범위에서 사방정계이다.

다음으로 본 예 규산염형광체의 조성 및 발광특성의 관계에 대하여 설명한다. 그리고 이하의 설명도, Eu농도(=Eu/(Sr+Ba+Ca+Eu))로 정의함)를 전형적인 2 원자%로 하며, 1400℃의 환원분위기 중에서 2 시간의 소성으로 얻어진 규산염형광체의 경우이다.

도 32는 Ba치환량(a3)이 다른  $(\text{Sr}_{0.98-a3}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체의 발광스펙트럼 도이다. 도 33은 치환량 5 원자%의 Ba를 함유하며 Ca치환량(b3)이 다른  $(\text{Ca}_{b3}\text{Sr}_{0.93-b3}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체의 발광스펙트럼 도이다. 도 34는 Ca치환량(b3)이 다른  $(\text{Ca}_{b3}\text{Sr}_{0.98-b3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체의 발광스펙트럼 도이다. 도 32~도 34는 각각 참고를 위해 나타내는 도이다.

도 35는 Ca치환량(b3)이 19 원자%, Ba치환량(a3)이 24 원자%의  $(\text{Ca}_{0.19}\text{Sr}_{0.55}\text{Ba}_{0.24}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체의 발광스펙트럼 도이다. 도 35에 나타내는 데이터는 실험 관계 상, 파장 254nm의 자외선에 의한 여기 하에서 측정 한 결과를 정리한 것이다.

여기서, 청색 광에 의한 여기 하와, 파장 254nm의 자외선에 의한 여기 하에서의 발광스펙트럼을 비교하면, 일부 샘플의 평가결과치는 하지만 거의 비슷한 것이었다.

또 각 규산염형광체의 여기광스펙트럼은 생략하지만, 본 발명에 관한  $(\text{Sr}_{1-a3-b3-x}\text{Ba}_{a3}\text{Ca}_{b3}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$  형광체는, 정도의 차가 있기는 하지만 전 조성범위에 있어서 적어도 주 발광피크 파장이 470nm의 청색 광에 의한 여기 하에서는, 청록색~녹색~황색~오렌지색의 발광이 방출될 수 있음을 시각검사로 확인할 수 있는 형광체이며, 그 주 발광피크 파장은 505nm~598nm 범위 내에 있다.

또한  $(\text{Sr}_{1-a3-b3-x}\text{Ba}_{a3}\text{Ca}_{b3}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$  형광체 중에서도 특히 Sr의 비율이 많은 것에서, 청색 광에 의한 여기 하에서 비교적 높은 발광효율이 확인된다.

도 36은  $(\text{Sr}_{0.98-a3}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체(규산염형광체)에 있어서 주 발광피크 파장의 Ba치환량(a3)의 존재를 나타내는 도이다.  $(\text{Sr}_{0.98-a3}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체에 있어서의 Ba치환량(a3)과 주 발광피크 파장의 관계는 도 53에도 나타난다. 이들 도면에서 알 수 있는 바와 같이, 이 규산염형광체의 Ba치환량이 0 원자% 이상 0.3 원자% 미만의 범위에서 주 발광피크 파장은 535~545nm 부근에 있으며, 이 규산염형광체가 방출하는 발광이 녹색인데 반해, 적어도 Ba치환량이 0.3 원자% 이상 24 원자% 이하의 범위에서 주 발광피크 파장은 550nm 이상 600nm 이하의 황색영역에 있으며, 규산염형광체가 방출하는 발광은 황색계 광이다. 그리고 실험오차, 불순물의 영향, 예를 들어 고온환경 등 특수조건 하에서의 특성 등을 고려하면, Ba치환량이 0 원자% 이상 30 원자% 정도 이하의 범위에 있는 규산염형광체는 황색계 광을 방출할 수 있을 것으로 추찰(推察)할 수 있다.

또 도 37은  $(\text{Ca}_{b3}\text{Sr}_{0.93-b3}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체(규산염형광체)에 있어서 주 발광피크 파장의 Ca치환량(b3)의 존재를 나타내는 도이다. 도 37에 나타내는 바와 같이, 적어도 Ca치환량이 0 원자% 이상 57 원자% 이하의 범위에서, 이 규산염형광체의 주 발광피크 파장은 550nm 이상 600nm 이하의 황색영역에 있으며, Ca치환량이 70 원자% 정도 이하 범위 내에 있는 규산염형광체가 방출하는 발광은 황색계 광이다. 그리고 실험오차 등을 고려하면, Ca치환량이 0 원자% 이상 80 원자% 정도 이하의 범위에 있는 규산염형광체( $(\text{Ca}_{b3}\text{Sr}_{0.93-b3}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체)는 황색계 광을 방출할 수 있을 것으로 추찰할 수 있다.

도 38은  $(\text{Ca}_{b3}\text{Ba}_{0.98-b3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체(규산염형광체)에 있어서 주 발광피크 파장의 Ca치환량(b3)의 존재를 나타내는 도이다. 도 38에 나타내는 바와 같이  $(\text{Ca}_{b3}\text{Ba}_{0.98-b3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체의 전 조성범위에 걸쳐 주 발광피크 파장은 500nm 이상 550nm 미만의 녹색영역에 있으며,  $(\text{Ca}_{b3}\text{Ba}_{0.98-b3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체가 방출하는 광은 황색계 광이 아닌 녹색계 광이다.

또  $(\text{Ca}_{0.19}\text{Sr}_{0.55}\text{Ba}_{0.24}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  형광체의 주 발광피크 파장은, 도 35에 나타낸 발광스펙트럼에서 알 수 있는 바와 같이, 550nm 이상 600nm 이하의 황색영역에 있으며,  $(\text{Ca}_{0.19}\text{Sr}_{0.55}\text{Ba}_{0.24}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  가 방출하는 발광은 황색계 광이다.

이상과 같이 조성범위가 한정된 규산염형광체로부터 황색계 광이 얻어지며, 그 조성범위는 Ba치환량(a3)이  $0 \leq a3 \leq 0.3$  범위, Ca치환량(b3)이  $0 \leq b3 \leq 0.8$  범위이다. 또 바람직하게는 Ba치환량(a3)이  $0 < a3 \leq 0.2$ , Ca치환량(b3)이  $0 < b3 \leq 0.7$  범위이다. 그리고 도 53에서 알 수 있는 바와 같이, 이 조성범위 내 규산염형광체의 결정구조는 모두 사방정계이다.

도 39는 Si의 일부가 Ge으로 치환된  $(Sr_{0.84}Ba_{0.14}Eu_{0.02})_2(Si_{0.8}Ge_{0.2})O_4$  형광체의 발광스펙트럼을 참고를 위해 나타내는 도이다. 도 39에 나타내는 바와 같이, 이 형광체도 청색광에 의한 여기 하에서 발광할 수 있는 형광체이며, 그 발광강도는 Ge치환량( $=Ge/(Si+Ge)$ )의 증대와 함께 크게 저하하지만, 적어도 Ge치환량이 20 원자% ~100 원자%의 치환범위에서는 황녹색(주 발광피크 파장: 약 550nm)이다.

다음에 규산염형광체의  $Eu^{2+}$  발광중심농도( $=Eu/(Sr+Ba+Ca+Eu)$ : Eu농도와 같은 의미)와 결정구조 및 발광특성의 관계를 설명한다. 또 이하의 설명은, 조성을  $(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$  또는  $(Sr_{0.95-x}Ba_{0.05}Eu_x)_2SiO_4$  로 하고, 1400℃의 환원분위기 중에서 2 시간의 소성에 의해 얻어진 규산염형광체 경우의 설명이다.

도 40은 Eu농도(x)가 각각 다른  $(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$  형광체의 발광스펙트럼을 참고를 위해 나타내는 도이다. 도 41은  $(Sr_{0.95-x}Ba_{0.05}Eu_x)_2SiO_4$  형광체의 발광스펙트럼을 참고를 위해 나타내는 도이다. 도 40 및 도 41의 데이터는 각각 파장 254nm의 자외선에 의한 여기 하에서 측정된 결과 얻어진 것이다. 이들 형광체의 결정구조에 대하여 간단하게 설명하면, x선회절 패턴의 평가결과에서는 적어도 Eu농도(x)가  $0 \leq x \leq 0.1$  범위 내인  $(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$  형광체의 결정구조는 단사정계이다. 또 적어도 Eu농도(x)가  $0 \leq x \leq 0.3$  범위 내인  $(Sr_{0.95-x}Ba_{0.05}Eu_x)_2SiO_4$  형광체와, 적어도  $x=0.3$ 인  $(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$  형광체의 결정구조는 사방정계이다.

도 42는  $(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$  형광체와  $(Sr_{0.95-x}Ba_{0.05}Eu_x)_2SiO_4$  형광체의 주 발광피크 파장의 Eu농도의 의존성을 나타내는 도이다. 도 42에 나타내는 바와 같이, 이미 설명한 규산염형광체의 결정구조와 발광색 사이에는 상관관계가 있다. 즉, 단사정계 결정구조를 갖는, 적어도 Eu농도(x)가  $0.001 \leq x \leq 0.1$  범위 내에 있는  $(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$  형광체의 주 발광피크 파장이 500nm 이상 550nm 미만의 녹색영역에 있는데 반해, 사방정계 결정구조를 갖는, 적어도 Eu농도(x)가  $0.001 \leq x \leq 0.3$  범위 내인  $(Sr_{0.95-x}Ba_{0.05}Eu_x)_2SiO_4$  형광체와,  $x=0.3$ 인  $(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$  형광체의 주 발광피크 파장은, 550nm 이상 600nm 이하의 황색영역에 있다.

이상 실험데이터에서 알 수 있는 바와 같이, 254nm의 자외선 여기하나 상기 청색광 여기 하에서 확인되는 황색계 발광은, 상술한 설명과 같이 조성이 한정된 사방정계 규산염형광체만이 방출된다.

그리고 이상 실험결과에서, 발명의 효과를 발휘하기 위한 규산염형광체 각 원소의 적정범위는 다음과 같이 된다.

#### Ba

황색의 파장은 550nm 이상 600nm 이하의 범위이므로, 도 32에서, 이 화합물로부터 황색 파장을 얻기 위한 조건은 Ba치환량이 조성비에서 0.0~0.3의 범위인 것을 알 수 있다. 또 Ba치환량이 조성비에서 0.3인 화합물의 실험결과는 도 32에 나타내지 않지만, 조성비(b) 0.24인 화합물의 실험결과와, 조성비(b) 0.43인 화합물의 실험결과로부터, 조성비(b) 0.3인 화합물에서도 황색 파장이 얻어짐을 쉽게 추측할 수 있다.

또한 도 36에서, 이 화합물로부터 황색 파장을 얻기 위한 조건은 Ba치환량이 0~30 원자%임을 알 수 있다. 또 Ba치환량이 30 원자%인 화합물의 실험결과는 도 36에 나타내지 않지만, Ba치환량이 24 원자%인 화합물의 실험결과와, Ba치환량이 43 원자%인 화합물의 실험결과로부터, Ba치환량이 30 원자%인 화합물에서도 황색 파장이 얻어지는 것으로 추측된다.

#### Ca

도 33에서, 이 화합물로부터 황색 파장을 얻기 위한 최적조건은 Ca치환량이 조성비에서 0.0~0.6인 것을 알 수 있다. 그리고 Ca의 조성비가 0.7인 화합물의 실험결과는 나타나지 않지만, Ca치환량이 조성비에서 0.57인 화합물의 실험결과와, 치환량이 조성비에서 0.76인 화합물의 실험결과로부터, Ca치환량이 조성비에서 0.7인 화합물에서도 황색 파장이 얻어지는 것으로 추측할 수 있다. 또 실험결과에서는, Ca치환량이 조성비에서 0.8인 화합물의 발광피크 파장은 황색 파장에서 벗어나는 것으로 추측되지만, 실험오차도 포함되는 것을 고려하면, Ca치환량이 조성비에서 0.0~0.6 범위의 화합물과 더불어, 조성비 0.7, 0.8도 포함한 조성비 0.0~0.8이 황색 파장을 얻기 위한 화합물인 Ca 조성비의 조건이라 생각할 수 있다.

또한 도 37에서, 이 화합물로부터 황색 파장을 얻기 위한 조건은 Ca치환량이 0~80 원자%인 것을 알 수 있다. 그리고 Ca치환량 70 원자%의 실험결과는 나타나지 않지만, Ca치환량이 57 원자%인 실험결과와, Ca치환량이 76 원자%인 실험결과로부터, Ca치환량이 70 원자%인 경우에도 황색 파장이 얻어지는 것으로 추측할 수 있다. 또 실험결과에서는

Ca치환량이 80 원자%인 발광피크 파장은 황색 파장에서 벗어나지만, 실험오차도 포함되는 것을 고려하여 최적값에 포함한다.

Sr

도 34, 도 38에서, Sr을 전혀 함유하지 않는 화합물은 황색을 발광하지 않는 것을 알 수 있다.

결정구조

도 42에서, 결정구조가 단사정인 것은 Eu치환량에 관계없이 황색을 얻을 수 없으며, 결정구조가 사방정인 것은 Eu치환량에 관계없이 황색 파장을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Eu

도 43에서, 결정구조가 사방정인 것은 Eu치환량에 관계없이 황색 파장을 얻을 수 있지만, 발광피크 높이를 고려하면 Eu치환량은 10 % 이하가 바람직함을 알 수 있다.

그리고 Eu농도와 발광강도(주 발광피크 강도(높이))의 관계는 도 43에 나타난 바이다.  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$  형광체와  $(\text{Sr}_{0.95-x}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$  형광체의 어느 경우에도 Eu농도의 증가와 함께 발광강도는 강해지며, Eu농도가 1~1.5 원자% 부근에서 최대로 된 후, 발광강도가 점점 저하된다는, 같은 경향을 나타낸다. 발광강도, 발광스펙트럼 형상, 색도 등의 면에서, 바람직한 Eu농도(조성비 x)는 도 43, 도 41 및 도 53에서 알 수 있는 바와 같이,  $0.005 < x \leq 0.1$  범위, 보다 바람직하게는  $0.01 < x \leq 0.05$  범위, 가장 바람직하게는  $0.01 < x \leq 0.02$  범위이다.

여기서 종래의 기술난에서 서술한 일특개 2001-143869호 공보에 녹색형광체로서 기재된  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  규산염형광체와  $(\text{BaSr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  형광체에 대하여 언급하기로 한다.

실험데이터를 이용하여 설명한 바와 같이, 본 발명자들이 실시한 실험에 한에서는  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  규산염형광체는, 미량 함유되는 Ba 등의 불순물에 의해 사방정계(Orthorhombic)와 단사정계(Monoclinic) 2 개의 결정상을 가질 수 있는 형광체이며, 상압실온조건 하에서 적어도 실용적으로 이용되는  $\text{Eu}^{2+}$  발광중심 첨가량(=Eu원자 수/(Sr원자 수+Eu원자 수): x)이,  $0.01 < x < 0.05$  범위 내에서 사방정  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  ( $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ )는, 파장 560~575nm 부근에 주 발광피크를 갖는 황색계 광을 방출하는 황색계 형광체이고, 단사정  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  ( $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ )는, 파장 535~545nm 부근에 주 발광피크를 갖는 녹색 광을 방출하는 녹색형광체이다(도 42, 도 53 참조).

또한 Eu조성비(=Eu/(Sr+Eu) 원자비율)가 발광강도의 면에서 실용적인 0.001 이상 0.3 이하의 범위(즉 0.1 원자% 이상 30 원자% 이하의 범위), 특히 0.003 이상 0.03 이하 범위 내에서는 주 발광피크 파장이 거의 변화하지 않는 것이 발명자들의 실험에 의해 확인됐다. 따라서 일특개 2001-143869호 공보에 기재된  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  녹색형광체는, 단사정  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  형광체로 간주할 수 있다.

그리고  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  화합물의 결정구조가, 소량 함유되는 Ba에 의해 사방정계와 단사정계를 취할 수 있음은 이미 주지의 사실이다(예를 들어, G.PIEPER, et al., Journal of The Ceramic Society, Vol.55, No.12(1972)pp.619-622). 또한 단사정계  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  화합물의 결정구조는 약 383K의 온도에서 사방정계로 가역적으로 상전이하는 것이 알려져 있다(예를 들어 M.Catti et al., Acta Cryst., B39(1983)pp.674-679 참조).

또 Sr원자에 대한 Ba 불순물원자의 함유량(Ba/(Sr+Ba) 원자비율: 이후, Ba함유량으로 기술)이 1 % 정도 이상의 화합물, 즉,  $(\text{Sr}_{0.99}\text{Ba}_{0.01})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  보다 Ba함유량이 많은 화합물은 결정구조가 사방정의 형광체로 되며, Ba함유량의 증가와 함께 주 발광피크 파장은 575nm 부근에서 505nm 부근까지 변화한다(도 32, 도 36, 도 53 참조). 실험에서의 측정오차 등을 고려하면, 도 32, 도 36, 도 53에서, 적어도 화학식  $(\text{Sr}_{0.98-a3}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  으로 표시되는 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체(단,  $a3$ 은  $0 \leq a3 \leq 0.98$ 을 만족시키는 수치)에 있어서,  $0.01 \leq a3 \leq 0.3$  조성범위의 화학식  $(\text{Sr}_{0.98-a3}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$  규산염형광체는 파장 550nm 이상 600nm 이하의 범위 내에 주 발광피크를 갖는 황색계 형광체이고,  $0.3 < a3 \leq 0.98$  조성범위의 규산염형광체는 파장 505nm 이상 550nm 미만 범위 내에 주 발광피크를 갖는 녹색계 형광체임을 알 수 있다.

또한 Eu농도가, 발광강도의 면에서 실용적인 조성비 0.001 이상 0.3 이하의 범위, 특히 0.003 이상 0.03 이하의 범위 내에서는, 주 발광피크 파장이 거의 변화하지 않는 것이 발명자들의 별도 실험에 의해 확인됐다. 따라서 상기 일특개 2001-143869호 공보에 기재된  $(\text{BaSr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  녹색형광체는, 적어도  $0.3 < a3 \leq 0.98$  조성범위의  $(\text{Sr}_{1-a3-x}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$  규산염형광체(단, x는  $0.001 \leq x \leq 0.3$ )로 간주할 수 있다.

마지막으로, 사방정계 결정구조를 가지며 황색계 광을 방출하는, Eu 농도를 최적화한 규산염형광체( $(\text{Ca}_{0.015}\text{Sr}_{0.92}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.015})_2\text{SiO}_4$  형광체)와 YAG계 형광체( $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.28}\text{Ce}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )의, 발광특성의 비교결과에 대하여 설명한다.

#### - YAG계 형광체와 규산염형광체의 휘도특성 비교 -

먼저 YAG계 형광체를 이용한 반도체발광소자와, 규산염형광체를 이용한 반도체발광소자의 휘도특성 차이에 대하여 설명한다.

도 54는 YAG 형광체를 이용한 반도체발광소자와, 규산염형광체를 이용한 반도체발광소자의 휘도특성에 대하여 실시한 실험데이터를 표로 하여 나타내는 도이다. 도 54에서는 각 샘플에 대하여, 주 형광체재료의 중량%, 휘도, 전 광속, 전 방사속 및 색도를 나타낸다.

도 54에서는 YAG계 형광체(샘플 D, E)의 중량% 쪽이 규산염형광체(그 밖의 샘플)보다 적은 양으로 황색계의 색을 얻을 수 있음이 나타나있다. 구체적으로는 색도(0.35, 0.35) 부근의 광을 얻을 경우, YAG계 형광체의 형광체 중량%는 7.4%(샘플 D), 9.8%(샘플 E)인데 반해, 예를 들어 규산염형광체를 이용한 샘플(A, B, C)에서는 약 50%의 형광체 중량%로 되는 한편, 이 경우의 광속도 떨어지지 않는다. 이로써, 청색LED가 방출하는 410nm 이상 530nm 이하의 범위, 청색 광을 550nm 이상 600nm 이하 범위의 황색계 광으로 변환시키는 변환효율은, 규산염형광체보다 YAG계 형광체 쪽이 낮은 것을 알 수 있다. 즉, YAG계 형광체로는 변환효율이 크므로, 적당한 강도의 황색 광을 얻기 위해서는 형광체층 중에 소량의 형광체밖에 이용할 수 없다. 결과적으로, 형광체입자가 모재 중에 편재하기 쉬워진다고 생각된다. 한편, 규산염형광체의 경우, 반도체발광소자 중에 이용될 형광체의 양이 많아져, 반도체발광소자 중에 실질적으로 두께가 큰 형광체층을 형성할 수 있다. 그 결과, 형광체페이스트의 텍스트로피가 개선되어(즉, 텍스트로피 지수가 적정 범위로 되어) 형광체층의 모재 중에서 쉽게 편재되지 않게 되는 동시에, 형광체입자가 균일하게 분산 산점된 상태가 유지되어, 색 불균일의 발생을 억제할 수 있는 것으로 생각된다..

또 샘플(F, G, H, I, J, K)을 이용하여 규산염형광체의 중량%를 변화시켜, 휘도, 색도, 전 광속, 전 방사속 변화에 미치는 영향을 측정한다.

도 44는 형광체농도와 휘도의 관계를 나타내는 도이다. 도 45는 형광체농도와 전 광속의 관계를 나타내는 도이다. 도 46은 형광체농도와 전 방사속의 관계를 나타내는 도이다. 도 47은 형광체농도와 색도(x값)의 관계를 나타내는 도이다. 도 44~도 47은 도 54의 데이터에 기초한 결과를 나타내는 도이며, 각 도에, 형광체가 30 중량%, 40 중량%, 50 중량%인 각 경우의 각 측정값을 나타낸다. 먼저, 형광체의 중량비율을 크게 할수록, 휘도, 전 광속 및 전 방사속이 작아지는 경향이 있다. 한편, 색도의 경우, 형광체의 중량비율을 크게 할수록 색도(x값)가 커져 황색 빛이 늘어나는 경향이 있다. 이로부터, 형광체의 중량비율은 적어도 30%보다 큰 것이 바람직하다고 할 수 있다. 또한 형광체의 중량비율은 30% 이상 50% 이하의 범위인 것이 보다 바람직하다.

#### - 텍스트로피 부여제의 첨가 -

다음으로, 반도체발광소자의 규산염형광체에 초미분말실리카 등의 초미분말 이산화규소(상품명 'Aerosil' Degussa 사(독)제)를 텍스트로피 부여제(여기서는 텍스트로피 지수를 높이는 기능을 갖는 것)로서 삽입한 경우의 효과에 대하여 설명한다.

도 55는 반도체발광소자의 규산염형광체에 초미분말실리카 등 초미분말의 이산화규소를 텍스트로피 부여제로서 삽입한 샘플의 각종 특성을 표로 하여 나타낸 도이다.

도 55에 나타내는 데이터는, 규산염형광체를 30 중량%만 함유하는 샘플(1)과, 규산염형광체를 약 30 중량% 함유하며 Aerosil의 농도가 0.57%인 샘플(2)과, 규산염형광체를 약 30 중량% 함유하며 Aerosil의 농도가 1.11%인 샘플(3), 합계 3 종류의 샘플을 이용하여 실험을 실시한 결과 얻어진 것이다. 도 55에는 색도(x, y)가 (0.3, 0.3) 부근 경우의 각 샘플에 대한 휘도, 전 광속, 전 방사속의 결과가 나타나있다. 샘플(2)과 샘플(3)의 비교에서, Aerosil의 농도가 커지면 커질수록 휘도가 향상할 뿐 아니라, 광속, 방사속도 커지는 것이 나타나있다.

또 각 샘플에 대한 휘도, 색도(x값), 전 광속, 전 방사속은 각각 속성별로 표준편차를 나타낸다. 샘플(3)에 대응하는 모든 표준편차는, 3 가지 샘플 중 가장 작으며, 가장 신뢰성이 높다. 분명히, 색도의 크기가 약간 다르기 때문에, 참고이기는 하지만, 샘플(1)은, 휘도, 광속량 및 방사속은 크지만, 그 표준편차는 샘플 중에서 가장 큰 값으로서, 신뢰성은 낮은 것으로 이해된다.

이상으로써, Aerosil을 첨가하면 할수록, 휘도, 광속량, 방사속이 커질 뿐 아니라 신뢰성이 향상됨이 추찰된다. 이는 Aerosil에 의해 규산염형광체페이스트의 텍스트로피가 커진 것에 관련되며, 형광체페이스트의 점도가 적절하게 설정

되기 때문이다. 구체적으로는, 반도체발광소자에 규산염형광체 페이스트를 삽입할 때에 적당한 점도를 유지하면서 순조롭게 삽입되므로, 규산염형광체입자가 형광체페이스트 중에서 비교적 균일하게 분산하게 된다. 발광장치의 캐비티로 들어간 후, 점도가 삽입 시보다 약간 높이 추이되므로, 규산염형광체입자가 침강하지 않고 모재 중에 비교적 균일하게 분산된 상태가 유지된다. 이로써 YAG계 형광체와 같은, 색 불균일성이 억제되고, 휘도, 광속량 및 신뢰성이 향상한 것으로 생각할 수 있다.

### -제 3 실시형태-

본 실시형태에서는, 얇은 형광체층을 형성하기 위한 방법에 대하여 설명한다. 본 실시형태는 화학식  $(\text{Sr}_{1-a1-b1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Ca}_{b1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$  ( $a1, b1, x$ 는 각각,  $0 \leq a1 \leq 0.3$ ,  $0 \leq b1 \leq 0.8$ (더 이상적으로는  $0 \leq b1 \leq 0.6$ ),  $0 < x < 1$  범위에 있는 수치)으로 표시되며, 550nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 발광피크를 갖는 광을 방출하는 황색계 형광체를, 도 1, 도 2, 도 3에 나타난 반도체발광소자와 같이, 발광다이오드 근방에 밀집시킴으로써 형광체층을 얇게 하며, 광이 투과하는 두께를 적게 함으로써 광의 감쇠를 저감하는 것이다. 예를 들어, 형광체층 청색발광소자의 광 추출면에 위치하는 부분의 실질적 두께가 50 $\mu\text{m}$  이상 1000 $\mu\text{m}$  이하의 범위에 있는 반도체발광소자를 형성하기 위한 방법이다.

이하, 그 제조방법의 각 예에 대하여 설명한다.

### -제조방법의 제 1 예-

도 50의 (a)~(c)는 본 실시형태 제조방법 제 1 예의 제조공정을 나타내는 단면도이다.

우선, 도 50의 (a)에 나타내는 공정에서 금형(301)의 캐비티 내에, 기판(303)과 기판(303) 상에 탑재된 발광다이오드(302)(예를 들어 청색LED)를 설치한다. 그리고 투광성을 갖는 수지로 된 모재(310)와 황색계 형광체를 함유하는 형광체입자(311)를 주 구성요소로 하는 제 1 형광체페이스트(307)를, 용기(305)로부터 금형(301) 내로 주입한다. 이 때, 형광체페이스트(307)를 발광다이오드(302)의 상면보다 높은 위치까지 주입한다. 발광다이오드(302)의 주 광추출면은 도 50의 (a)에 나타난 위쪽으로 향하는 면이다.

다음으로 도 50의 (b)에 나타내는 공정에서, 용기(306)로부터 금형(301) 내로, 제 1 형광체페이스트(307)보다 형광체입자(311)의 농도가 낮은 제 2 형광체페이스트(308)를 주입한다.

다음 도 50의 (c)에 나타내는 공정에서, 수지를 경화시키면, 모재(310) 중 발광다이오드(302) 근방의 영역, 특히 주 광추출면의 위쪽에 위치하는 영역에는 형광체입자(311)가 밀집하여 분산되는 한편, 발광다이오드(302)로부터 떨어진 모재(320) 중에서는 형광체입자(311)가 거칠게 분산된 상태로 된다. 그 후 반도체발광소자를 금형(301)으로부터 꺼낸다.

이상과 같이 하여, 모재(310) 중, 발광다이오드(302)의 적어도 광 추출면 위쪽에 위치하는 영역에 형광체입자(311)가 밀집되어 존재하는, 색 불균일이 적은 백색 반도체발광소자를 형성할 수 있다. 또 이와 같은 반도체발광소자를 도 4~도 6에 나타난 발광장치 내에 조립함으로써, 색 불균일이 억제된 백색 발광장치를 제조할 수 있다.

### -제조방법의 제 2 예-

도 51의 (a)~(c)는 본 실시형태 제조방법 제 2 예의 제조공정을 나타내는 단면도이다.

우선, 도 51의 (a)에 나타내는 공정에서 금형(401)의 캐비티 내에, 기판(403)과 기판(403) 상에 탑재된 발광다이오드(402)(예를 들어 청색LED)를 설치한다. 그리고 황색계 형광체를 함유하는 형광체입자(411)를 금형(401) 내 발광다이오드(402)의 근방, 특히 주 광추출면에 산포한다. 발광다이오드(402)의 주 광추출면은 도 51의 (a)에 나타난 위쪽으로 향하는 면이다.

다음으로 도 51의 (b)에 나타내는 공정에서, 투광성을 갖는 수지로 된 모재(410)와, 황색계 형광체를 함유하는 소량의 형광체입자(411)를 주 구성요소로 하는 형광체페이스트(408)를, 용기(405)로부터 금형(401) 내로 주입한다.

다음 도 51의 (c)에 나타내는 공정에서, 수지를 경화시키면, 모재(410) 중에서 발광다이오드(402) 근방의 영역, 특히 주 광추출면의 위쪽에 위치하는 영역에는 형광체입자(411)가 밀집하여 분산되는 한편, 발광다이오드(402)로부터 떨어진 부위에는 형광체입자(411)가 거칠게 분산된 상태로 된다. 그 후 반도체발광소자를 금형(401)으로부터 꺼낸다.

이상과 같이 하여, 모재(410) 중, 발광다이오드(402)의 적어도 광 추출면 위쪽에 위치하는 영역에 형광체입자(411)가 밀집되어 존재하는, 색 불균일이 적은 반도체발광소자를 형성할 수 있다. 또 이와 같은 반도체발광소자를 도 4~도 6에 나타낸 발광장치 내에 조립시킴으로써, 색 불균일이 적은 발광장치를 제조할 수 있다.

#### -제조방법의 제 3 예-

도 52의 (a)~(d)는 본 실시형태 제조방법 제 3 예의 제조공정을 나타내는 단면도이다.

우선, 도 52의 (a)에 나타내는 공정에서 금형(501)의 캐비티 내에, 기판(503)과 기판(503) 상에 탑재된 발광다이오드(502)(예를 들어 청색LED)를 설치한다. 그리고 휘발성용매(510)와 황색계 형광체를 함유하는 형광체입자(511)를 주 구성요소로 하는 현탁액(507)을 용기(505)로부터 금형(501) 내로 주입한다. 이 때, 현탁액(507)을 발광다이오드(502)의 상면보다 높은 위치까지 주입한다. 발광다이오드(502)의 주 광추출면은 도 52의 (a)에 나타낸 위쪽으로 향하는 면이다.

다음으로 도 52의 (b)에 나타내는 공정에서, 가열 또는 감압에 의해 현탁액(507) 중의 휘발성용매(510)를 증발시킨다.

다음에 도 52의 (c)에 나타내는 공정에서, 투광성을 갖는 수지로 된 모재(512)와 황색계 형광체를 함유하는 소량의 형광체입자(511)를 주 구성요소로 하는 형광체페이스트(508)를, 용기(506)로부터 금형(501) 내로 주입한다.

다음 도 52의 (c)에 나타내는 공정에서, 수지를 경화시키면, 모재(512) 중에서 발광다이오드(502)의 근방 영역, 특히 주 광추출면의 위쪽에 위치하는 영역에는 형광체입자(511)가 밀집하여 분산되는 한편, 발광다이오드(502)로부터 떨어진 부위에서는 형광체입자(511)가 거칠게 분산된 상태로 된다. 그 후 반도체발광소자를 금형(501)으로부터 꺼낸다.

이상과 같이 하여, 모재(410) 중, 발광다이오드(402)의 적어도 광 추출면 위쪽에 위치하는 영역에 형광체입자(411)가 밀집되어 존재하는, 색 불균일이 적은 백색 반도체발광소자를 형성할 수 있다. 또 이와 같은 반도체발광소자를 도 4~도 6에 나타낸 발광장치 내에 조립함으로써, 색 불균일이 적은 백색 발광장치를 제조할 수 있다.

#### -제조방법의 제 4 예-

YAG계 형광체가 침적되는 이유로서 형광체와 모재의 비중차에 기인하여 발생하는 것으로 설명했지만, 그 밖의 이유로서 YAG계 형광체가 양극으로 대전돼있는 것을 생각할 수 있다. 즉, 모재인 수지가 같은 양극으로 대전돼있으면, 일반적으로 양자는 서로 반발하므로 YAG계 형광체가 침적된다.

한편, 화학식  $(\text{Sr}_{1-a1-b1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Ca}_{b1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$  으로 표시되는 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체입자가 같은 수지에 대하여 침적되지 않는 사실과 상기 대전과 침적의 관계를 고려하면, 수지의 대전특성이 양인데 반해 형광체입자의 대전특성이 음이며, 양자가 서로 끌어당기는 관계에 있는 것도, 규산염형광체입자가 수지 내에서 거의 균일하게 분포하도록 분산되는 것에 기여하는 것도 생각할 수 있다. 이와 같은, 양으로 대전하는 수지로는 에폭시수지와 실리콘수지가 있다.

이상으로부터, 규산염형광체를 침적시키는 수단으로서, 형광체입자를 양으로 대전시키는 산화물 등으로 피복하는 방법을 생각할 수 있다.

형광체입자의 표면에 산화물, 플루오르화물을 피복하는 방법으로서, 예를 들어 이하의 방법이 있다. 우선 형광체입자 및 필요한 산화물이나 플루오르화물의 피복입자를 함유한 현탁액을 혼합교반시킨 후, 흡인 여과한다. 그리고 여과되지 않고 남은 잔류물을 125℃ 이상에서 건조시킨 후 350℃에서 소성한다. 이 때, 형광체입자와 산화물, 플루오르화물의 접착력을 향상하기 위해 수지, 유기실란, 물유리 등을 소량 가해도 된다.

또 막형상으로 피복하기 위해 유기금속화합물의 가수분해를 이용하는 방법도 있다. 예를 들어  $\text{Al}_2\text{O}_3$  막을 형성할 경우, 형광체를 알루미늄의 알콕시드인  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  을 이용하여, 이를 알코올용액 중에서 혼합 교반시켜, 형광체표면에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  을 피복한다.

형광체입자 표면으로의, 양으로 대전하는 산화물이나 플루오르화물의 피복량은, 지나치게 적으면 효과가 적으며, 지나치게 많으면 발생하는 광을 흡수해버려, 휘도가 저하하므로 바람직하지 않다. 실험의 결과, 얻어진 바람직한 범위는 형광체의 중량에 대하여 0.05%~2.0%이다.



이상과 같이 하여, 모재 중, 발광다이오드의 적어도 광 추출면 위쪽에 위치하는 영역에 형광체입자가 밀집되어 존재하는, 색 불균일이 적은 백색 반도체발광소자를 형성할 수 있다. 또 이와 같은 반도체발광소자를 도 4~도 6에 나타난 발광장치 내에 조립함으로써, 색 불균일이 적은 백색 발광장치를 제조할 수 있다.

제 3 실시형태에 관한 제조방법에 의해, 형광체층 청색발광소자의 광 추출면 상에 위치하는 부분의 실질적 두께가 50  $\mu\text{m}$  이상 1000  $\mu\text{m}$  이하의 범위에 있는 반도체발광소자를 얻을 수 있다.

-기타 실시형태-

상기 각 실시형태에서는, 반도체발광소자에 있어서 청색발광소자인 청색LED가 단수인 경우에 대하여 설명했지만, 본 발명의 반도체발광소자는 상기한 바와 같은 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

도 56은 복수의 청색LED를 구비하는 반도체발광소자의 구성을 나타내는 단면도이다. 도 56에 나타내는 바와 같이 이 반도체발광소자는, 기판(604) 상에 배치된 복수의 청색LED(601)와, 각 청색LED(601)의 각 주 광추출면(도 56에 나타난 상태에서는 상면)을 피복하는 형광체층(603)을 구비한다. 형광체층(603)은 상기 각 실시형태에서 설명한 조성을 갖는 황색계 형광체의 형광체입자(602)와, 형광체입자(602)가 분산 배치된 모재로 구성된 수지(613)를 구비한다. 수지(613)의 재질은 상기 각 실시형태에서 설명한 것을 이용할 수 있으며, 기판(604)에는 제너다이오드가 탑재되어 도 된다.

이 구조로써, 백색 광을 방출하는 반도체발광소자 발광강도의 향상을 도모할 수 있으며, 혹은 탑재할 청색LED(601)의 개수에 따라 발광강도의 조정을 도모하는 것도 가능하다.

또 상기 발광장치에 관한 실시형태에 있어서는, 청색LED와 형광체층을 1 개씩 구비한 반도체발광소자를 다수 배치한 예에 대하여 설명했지만, 본 발명의 발광장치는 이러한 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

도 57은 다수의 청색LED와 단일 형광체층을 구비하는 발광장치의 구조를 나타내는 단면도이다. 도 57에 나타내는 바와 같이 이 발광장치는, 지지부재(654)에 의해 지지되는 다수의 청색LED(651)(청색발광소자)와, 각 청색LED(651)의 전제 면에 배치된 단일 형광체층(653)을 구비한다. 형광체층(653)은 2 장의 유리기판과, 2 장의 유리기판 사이에 충전된 모재인 수지(663)와, 수지(663) 중에 분산되어 배치된 형광체입자(652)를 가지며, 형광체층(653)은 그 주연부에서 지지부재(654)에 의해 지지된다. 형광체입자(652)는 상기 각 실시형태에서 설명한 조성을 갖는 황색계 형광체에 의해 구성된다. 수지(613)의 재질은 상기 각 실시형태에서 설명한 것을 이용할 수 있다.

도 57에 나타난 구조에 의하면 다수의 청색LED(651)에 대하여 형광체층(653)은 1 개이면 되므로, 제조원가 삭감과 제조공정의 간략화를 도모할 수 있다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 반도체발광소자는, 각종 표시장치(예를 들어 LED정보표시단말, LED교통신호등, 자동차의 LED정지등이나 LED방향지시등 등)나, 각종 조명장치(LED옥내외조명등, 차내LED등, LED비상등, LED면발광원 등)를 광의 발광장치로 정의한다. 특히 백색 광을 이용하는 것에 적합하다.

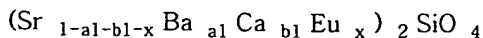
(57) 청구의 범위

청구항 1.

광 추출면을 가지며, 이 광 추출면으로부터 청색 광을 방출하는 적어도 1개의 청색발광소자와,

상기 청색발광소자의 적어도 상기 광 추출부를 피복하도록 형성되며, 상기 청색발광소자가 방출하는 청색 광을 흡수하여 황색계 형광을 방출하는, 황색계 형광체를 함유하는 형광체층을 구비하는 반도체발광소자이며,

상기 황색계 형광체는, 하기의 화학식



$$(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

로 표시되는 적어도 1 종류의 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체인 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

## 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 청색발광소자는 청색 발광다이오드, 레이저다이오드, 면발광 레이저다이오드, 무기 일렉트로루미네센스소자 및 유기 일렉트로루미네센스소자 중에서 선택된 소자인 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

## 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 황색계 형광체의 Ca조성비(b1)는,  $0 \leq b2 \leq 0.6$  범위에 있는 조성비(b2)인 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

## 청구항 4.

제 1~제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 청색발광소자는, 430nm를 초과하며 500nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

## 청구항 5.

제 4 항에 있어서,

상기 황색계 형광체는, 550nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 형광을 방출하는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

## 청구항 6.

제 1~제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 규산염형광체는, 사방정계 결정구조를 갖는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

## 청구항 7.

제 6 항에 있어서,

상기 청색발광소자는, 질화갈륨계 화합물반도체, 셀렌화아연반도체 및 산화아연반도체 중에서 선택되는 어느 1 개의 반도체에 의해 구성되는 청색 무기발광소자인 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

## 청구항 8.

제 7 항에 있어서,

반도체발광소자가 방출하는 발광색은, CIE 색도도에 있어서의 발광 색도점(x, y)이,  $0.21 \leq x \leq 0.48$ ,  $0.19 \leq y \leq 0.45$ 의 범위인 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

## 청구항 9.

제 1 항~제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 형광체층은, 파장 600nm를 초과하며 660nm 이하의 적색계 영역에 주 발광피크를 갖는 적색계 형광체를 추가로 구비하는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

## 청구항 10.

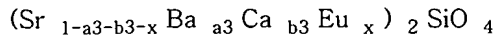
제 9 항에 있어서,

상기 형광체층은, 파장 500nm 이상이며 550nm 미만의 녹색계 영역에 주 발광피크를 갖는 녹색계 형광체를 추가로 구비하는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

## 청구항 11.

제 10 항에 있어서,

상기 녹색계 형광체는, 하기 화학식



$$(0 \leq a3 \leq 1, 0 \leq b3 \leq 1, 0 < x < 1)$$

로 표시되는 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체인 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

#### 청구항 12.

제 8 항에 있어서,

상기 규산염형광체는, 550nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 황색계 광을 방출하는, 조성이 서로 다른 복수의 화합물에 의해 구성되는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

#### 청구항 13.

제 1 항~제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 형광체층은, 투광성을 갖는 수지를 모재로 가지며,

상기 황색계 형광체는, 상기 모재 중에 입자상태로 분산되어 존재하는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

#### 청구항 14.

제 1 항~제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 형광체층은, 상기 규산염형광체를 성형하여 구성되는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

#### 청구항 15.

제 1 항~제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 청색발광소자가 방출하는 청색 광이 상기 형광체층을 통과함으로써, 상기 청색 광과 상기 형광체가 방출하는 형광을 가색시켜 백색 광을 방출하도록 구성 되는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

#### 청구항 16.

제 1 항~제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

기판을 추가로 구비하며,

상기 청색발광소자는, 상기 기판 상에 플립칩 상태로 탑재되고,

상기 형광체층은, 상기 청색발광소자를 봉입하는 봉입수지로서 기능하는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

#### 청구항 17.

제 16 항에 있어서,

상기 기판은, 제너다이오드를 갖는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

#### 청구항 18.

제 1 항~제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

컵부를 갖는 마운트리드를 추가로 구비하며,

상기 청색발광소자는, 상기 컵부에 탑재되고,

상기 형광체층은, 상기 컵 내에 형성되는 것을 특징으로 하는 제 13 항 기재의 반도체발광소자.

#### 청구항 19.

제 1 항~제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

청색발광소자를 배치하기 위한 케이싱을 추가로 구비하며,

상기 형광체층은 상기 케이싱 내에 형성되는 것을 특징으로 하는 반도체발광 소자.

#### 청구항 20.

제 1 항~제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 형광체층의, 상기 청색발광소자의 상기 광 추출면 상에 위치하는 부분의 실질적 두께가 50 $\mu$ m 이상 1000 $\mu$ m 이하 범위에 있는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

#### 청구항 21.

제 20 항에 있어서,

상기 형광체층의, 적어도 청색발광소자의 상기 광 추출면 상에 위치하는 부분의 상면은, 평탄하고 또 상기 광 추출면에 대하여 거의 평행인 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

#### 청구항 22.

제 1 항~제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적어도 청색발광소자는 복수 개 배치되며,

상기 형광체층은, 상기 복수 청색발광소자의 각 광 추출면을 피복하도록 형성되는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

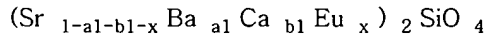
#### 청구항 23.

청색 광을 방출하는 적어도 1 개의 청색발광소자와,

상기 청색발광소자가 방출하는 청색 광을 흡수하여 황색계 형광을 방출하는, 황색계 형광체를 함유하는 적어도 1 개의 형광체층과,

상기 청색발광소자 및 형광체층을 지지하기 위한 지지부재를 구비하는 발광장치이며,

상기 황색계 형광체는, 하기의 화학식



$$(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

로 표시되는 적어도 1 종류의 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체인 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

#### 청구항 24.

제 23 항에 있어서,

상기 청색발광소자는, 청색발광다이오드 또는 면 발광 레이저다이오드인 것을 특징으로 하는 발광장치.

#### 청구항 25.

제 23 항에 있어서,

상기 황색계 형광체의 Ca조성비(b1)는,  $0 \leq b2 \leq 0.6$  범위에 있는 조성비(b2)인 것을 특징으로 하는 발광장치.

#### 청구항 26.

제 23 항~제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 형광체층은, 파장 600nm를 초과하며 660nm 이하의 적색계 영역에 주 발광피크를 갖는 적색계 형광체를 추가로 구비하는 것을 특징으로 하는 발광장치.

#### 청구항 27.

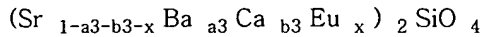
제 23 항~제 26 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 형광체층은, 파장 500nm 이상 550nm 미만의 녹색계 영역에 주 발광피크를 갖는 녹색계 형광체를 추가로 구비하는 것을 특징으로 하는 발광장치.

#### 청구항 28.

제 27 항에 있어서,

상기 녹색계 형광체는, 하기의 화학식



( $0 \leq a3 \leq 1$ ,  $0 \leq b3 \leq 1$ ,  $0 < x < 1$ )

로 표시되는 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체인 것을 특징으로 하는 발광장치.

#### 청구항 29.

제 23 항~제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

기관부재를 추가로 구비하며,

상기 청색발광소자는, 상기 기관부재 상에 플립칩 상태로 탑재되고,

상기 형광체층은, 상기 청색발광소자를 봉입하는 봉입수지로서 기능하는 것을 특징으로 하는 발광장치.

#### 청구항 30.

제 29 항에 있어서,

상기 기관부재는 제너다이오드를 갖는 것을 특징으로 하는 발광장치.

#### 청구항 31.

제 23 항~제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

컵부를 갖는 마운트리드를 추가로 구비하며,

상기 청색발광소자는, 상기 컵부에 탑재되고,

상기 형광체층은, 상기 컵 내에 형성되는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

#### 청구항 32.

제 23 항~제 27 항 중 어느 한 항에 있어서,

청색발광소자를 배치하기 위한 케이싱을 추가로 구비하며,

상기 형광체층은 상기 케이싱 내에 형성되는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

#### 청구항 33.

제 23 항~제 31 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적어도 1 개의 청색발광소자는 복수 개 배치되며,

상기 형광체층은, 복수 청색발광소자의 광 추출면을 피복하도록 형성되는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자.

#### 청구항 34.

430nm를 초과하며 500nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 청색발광소자와, 상기 청색발광소자가 방출하는 청색 광을 흡수하여 550nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 형광을 방출하는 황색계 형광체를 함유하는 형광체층을 구비하는 반도체발광소자의 제조방법이며,

절대비중이 3.0 이상 4.65 이하 범위 내에 있고, 또 실온 하에서 발광의 주 발광피크 파장이 560nm 이상 600nm 이하 범위 내에 있는 상기 황색계 형광체와, 절대비중이 0.8 이상이며 상기 황색계 형광체의 절대비중 이하의 범위 내에 있는 수지를 함유하는 형광체페이스트에 의해, 적어도 상기 청색발광소자의 광 추출면을 피복하는 공정(a)과,

상기 형광체페이스트를 경화함으로써, 상기 형광체층을 형성하는 공정(b)을 포함하며,

상기 공정(a)에서는, 상기 황색계 형광체로서,

Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, 란타노이드, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P 중에서 선택되는 적어도 1 개의 원소와, O, S, Se, F, Cl, Br 중에서 선택되는 적어도 1 개의 원소에 의해 구성되는 화합물을 모체로 하는 형광체를 이용하는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자의 제조방법.

### 청구항 35.

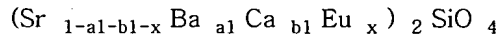
제 34 항에 있어서,

상기 공정(a)에서는, 상기 황색계 형광체로서 중심 입경이 0.5 $\mu$ m 이상 30 $\mu$ m 이하의 범위 내에 있는 상기 황색계 형광체를 이용하는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자의 제조방법.

### 청구항 36.

제 34 항 또는 제 35 항에 있어서,

상기 공정(a)에서는, 상기 황색계 형광체로서, 하기의 화학식



$$(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

로 표시되는 적어도 1 종류의 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체를 이용하는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자의 제조방법.

### 청구항 37.

제 34 항~제 36 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정(a)에서는, 상기 형광체페이스트 중에, 추가로, 일차입자의 평균 지름이 1nm 이상 100nm 이하 범위 내에 있는 초미립자를 함유시켜두는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자의 제조방법.

### 청구항 38.

청색발광소자의 광 추출면을, 수지와 형광체입자로 구성되는 형광체페이스트로 피복하는 공정(a)과,

상기 형광체페이스트를, 진동을 부여하면서 경화시키는 공정(b)을 포함하는 반도체발광소자의 제조방법.

### 청구항 39.

청색발광소자의 광 추출면을, 수지와 형광체입자로 구성되는 형광체페이스트로 피복하는 공정(a)과,

상기 형광체페이스트를 반전시키면서 경화시키는 공정(b)을 포함하는 반도체발광소자의 제조방법.

### 청구항 40.

청색발광소자의 광 추출면을, 수지와 형광체입자로 구성되는 형광체페이스트로 피복하는 공정(a)과,

상기 형광체페이스트를 경화시키는 공정(b)을 복수 회 반복하여 실시하는 반도체발광소자의 제조방법.

### 청구항 41.

청색발광소자의 광 추출면을, 수지와 형광체입자로 구성되며, 점성도가 1Pa·S 이상 100Pa·S 이하의 범위에 있는 형광체페이스트로 피복하는 공정(a)과,

상기 형광체페이스트를 경화시키는 공정(b)을 복수 회 반복하여 실시하는 반도체발광소자의 제조방법.

#### 청구항 42.

청색발광소자의 광 추출면을, 수지와 형광체입자로 구성되는 형광체페이스트로 피복하는 공정(a)과,

상기 형광체페이스트를, 자외선 조사에 의해 경화시키는 공정(b)을 포함하는 반도체발광소자의 제조방법.

#### 청구항 43.

청색발광소자의 광 추출면을, 수지와 형광체입자로 구성되는 형광체페이스트로 피복하는 공정(a)과,

상기 형광체페이스트를 교반하면서 경화시키는 공정(b)을 포함하는 반도체발광소자의 제조방법.

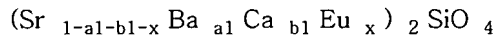
#### 청구항 44.

430nm를 초과하며 500nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 청색발광소자의 적어도 광 추출면을, 투광성을 갖는 수지로 구성되는 모재와 황색계 형광체를 함유하는 형광체입자를 갖는 제 1 형광체페이스트로 피복하는 공정(a)과,

상기 공정(a) 후에, 상기 제 1 형광체페이스트를, 적어도 투광성을 갖는 수지를 구비하며 상기 제 1 형광체페이스트보다 상기 황색계 형광체의 농도가 낮은 제 2 형광체페이스트로 피복하는 공정(b)과,

상기 제 1 및 제 2 형광체페이스트를 경화시키는 공정(c)을 포함하며,

상기 공정(a)에서는, 상기 황색계 형광체로서, 상기 청색발광소자가 방출하는 광을 흡수하여, 550nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 황색계 형광체이며, 하기의 화학식



$$(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

로 표시되는 적어도 1 종류의 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체를 이용하는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자의 제조방법.

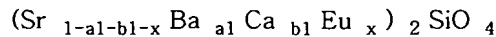
#### 청구항 45.

430nm를 초과하며 500nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 청색발광소자의 적어도 광 추출면에, 황색계 형광체를 함유하는 형광체입자를 부착시키는 공정(a)과,

상기 공정(a) 후에, 투광성을 갖는 수지에 의해 상기 청색발광소자의 적어도 광 추출면을 피복하는 공정(c)과,

상기 수지를 경화하는 공정(d)을 포함하며,

상기 공정(b)에서는, 상기 황색계 형광체로서, 상기 청색발광소자가 방출하는 광을 흡수하여, 550nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 황색계 형광체이며, 하기의 화학식



$$(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

로 표시되는 적어도 1 종류의 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체를 이용하는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자의 제조방법.

#### 청구항 46.

제 45 항에 있어서,

상기 공정(a)에서는, 상기 황색계 형광체입자를 상기 청색발광소자에 뿌리는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자의 제조방법.

#### 청구항 47.

제 45 항에 있어서,

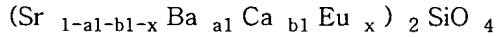
상기 공정(a)에서는, 청색발광소자를, 황색계 형광체를 함유하는 형광체입자와, 휘발성용매를 함유하는 현탁액에 담근 후, 상기 용매를 휘발시키는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자의 제조방법.

#### 청구항 48.

430nm를 초과하며 500nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 청색발광소자의 적어도 광 추출면을, 황색계 형광체를 함유하는, 양극으로 대전된 물질이 표면에 부착된 형광체입자와, 투광성수지를 갖는 형광체페이스트로 피복하는 공정(a)과,

상기 공정(a) 후에, 상기 형광체페이스트를 경화시키는 공정(c)을 포함하며,

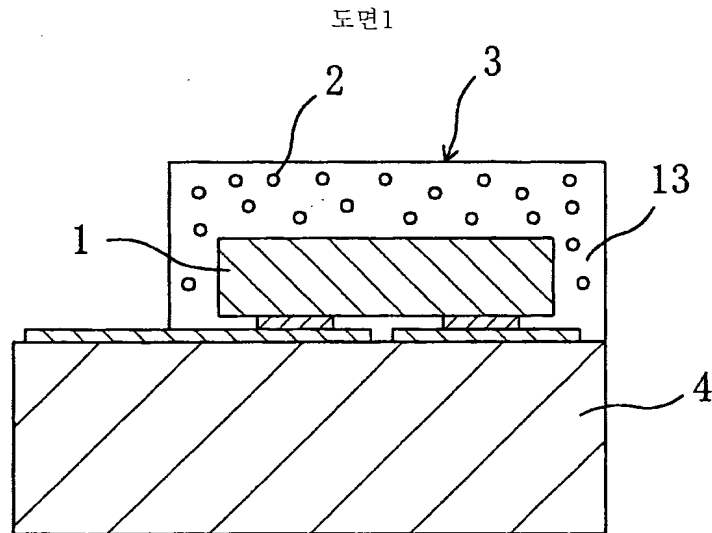
상기 공정(a)에서는, 상기 황색계 형광체로서, 상기 청색발광소자가 방출하는 광을 흡수하여, 550nm 이상 600nm 이하의 파장영역에 주 발광피크를 갖는 광을 방출하는 황색계 형광체이며, 하기의 화학식



$$(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

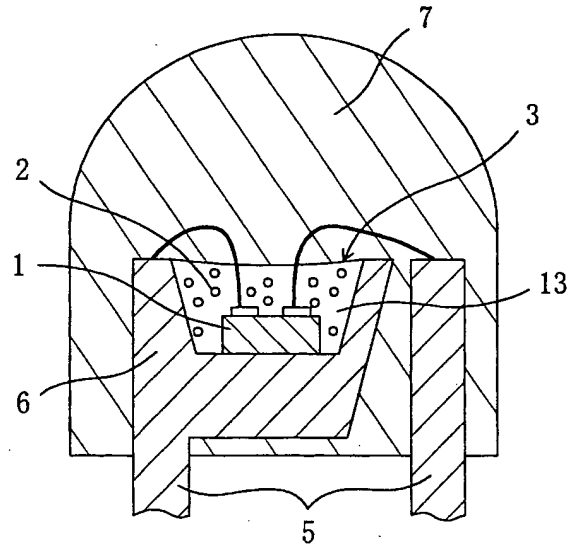
로 표시되는 적어도 1 종류의 화합물을 주체로 구성되는 규산염형광체를 이용하는 것을 특징으로 하는 반도체발광소자의 제조방법.

도면

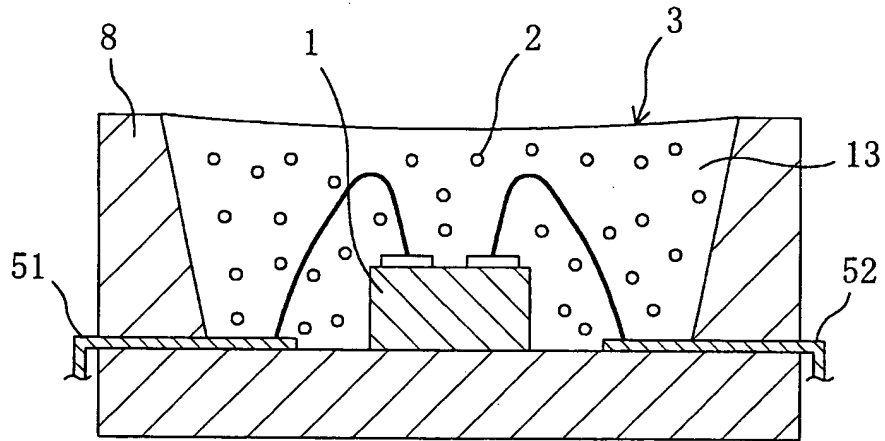




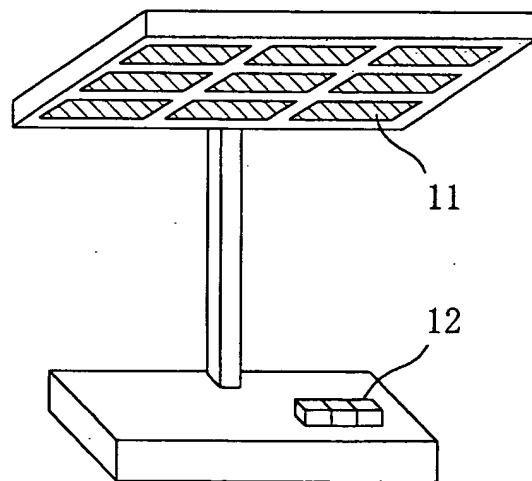
도면2



도면3

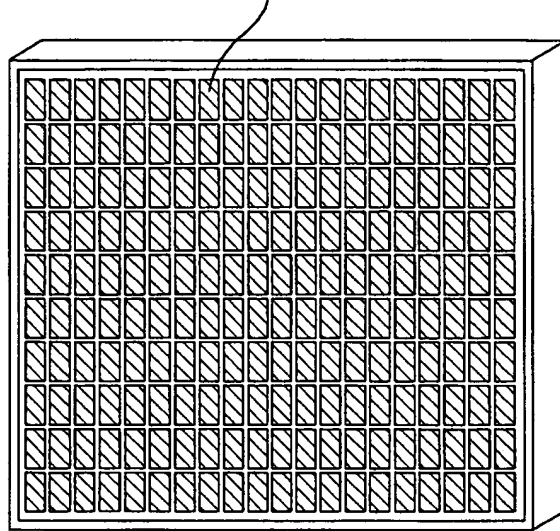


도면4

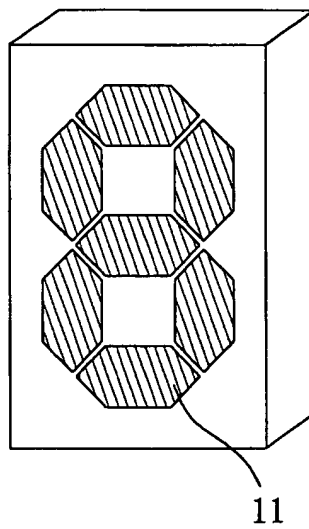


도면5

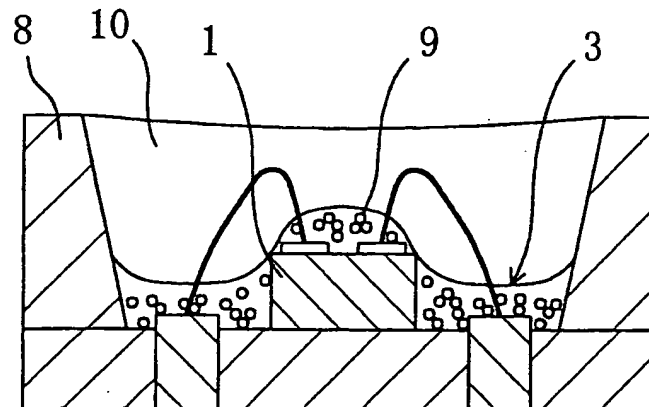
11



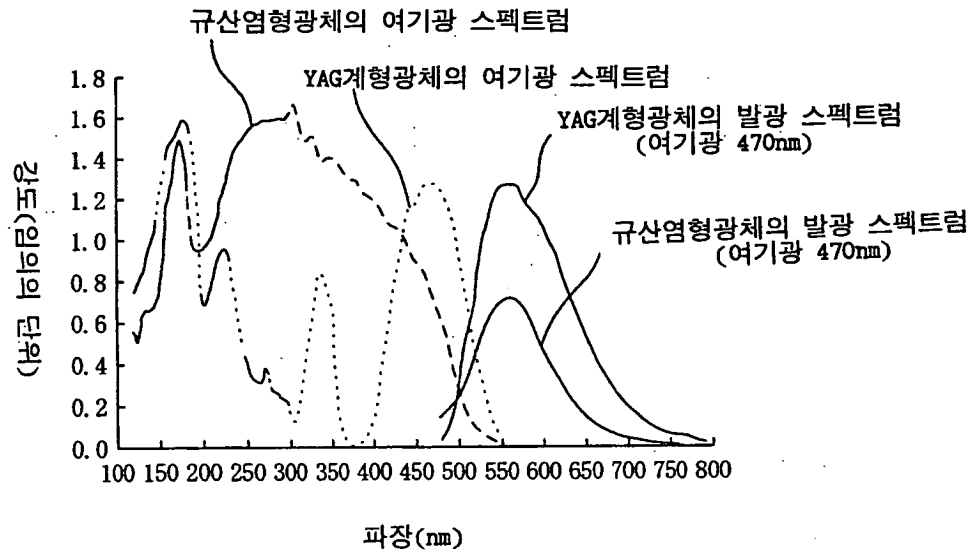
도면6



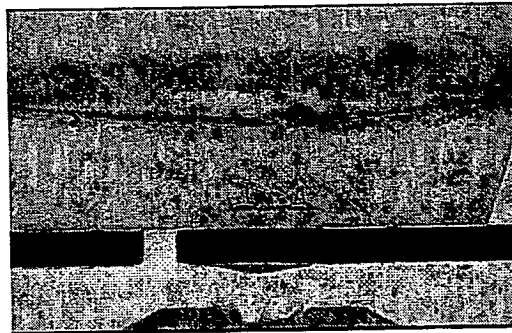
도면7



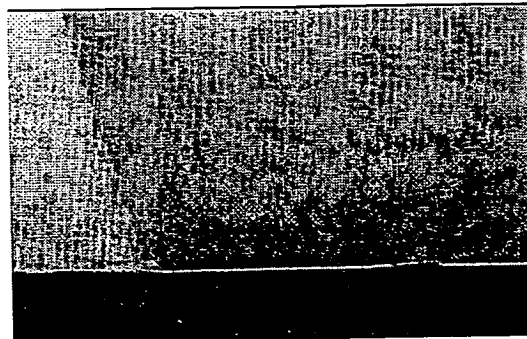
도면8



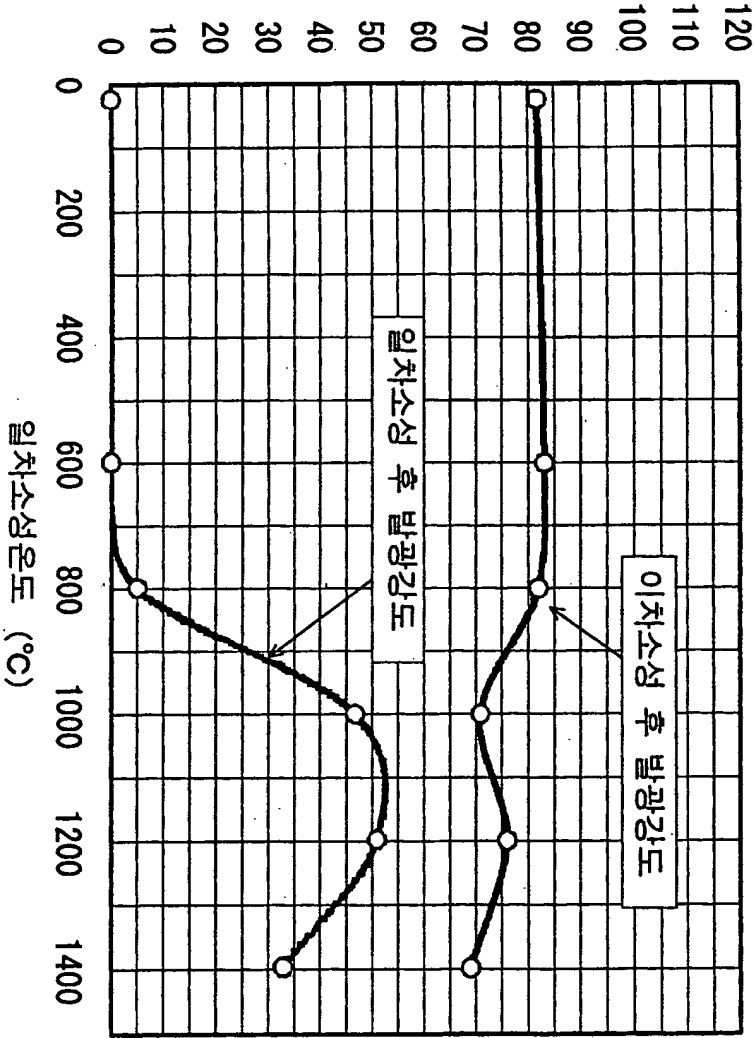
도면9

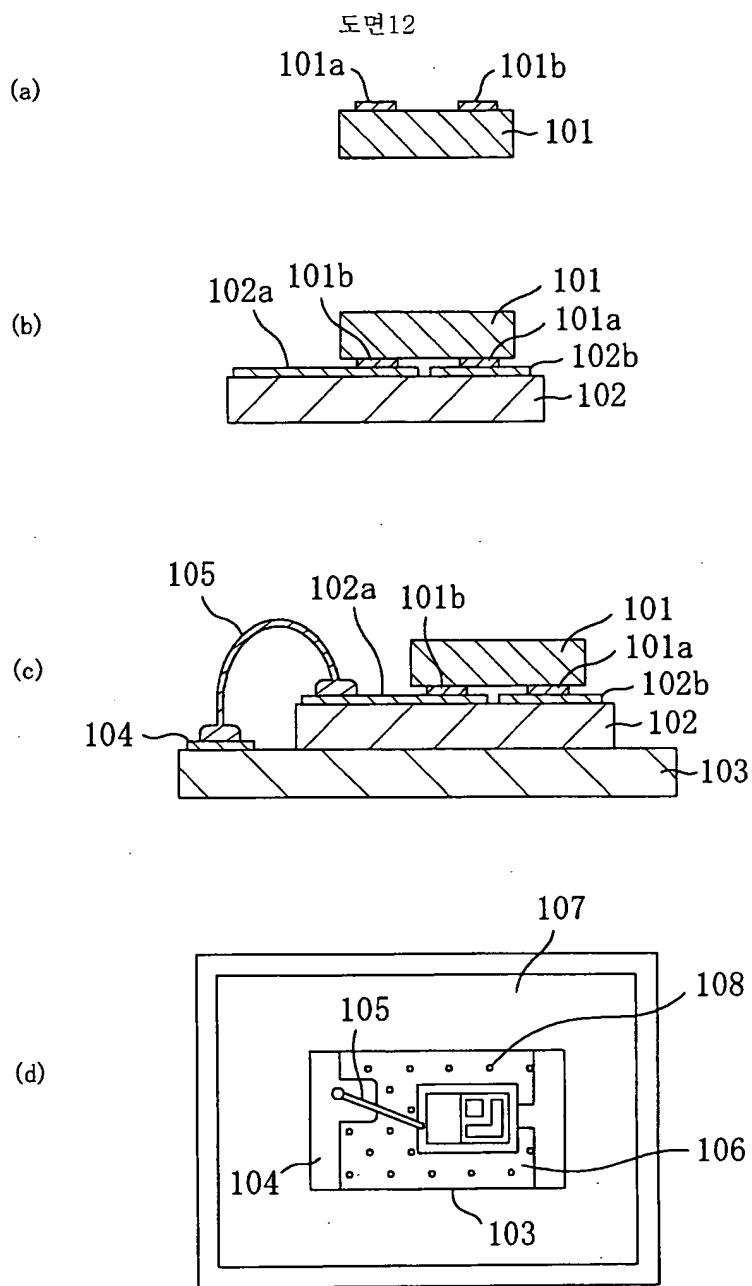


도면10

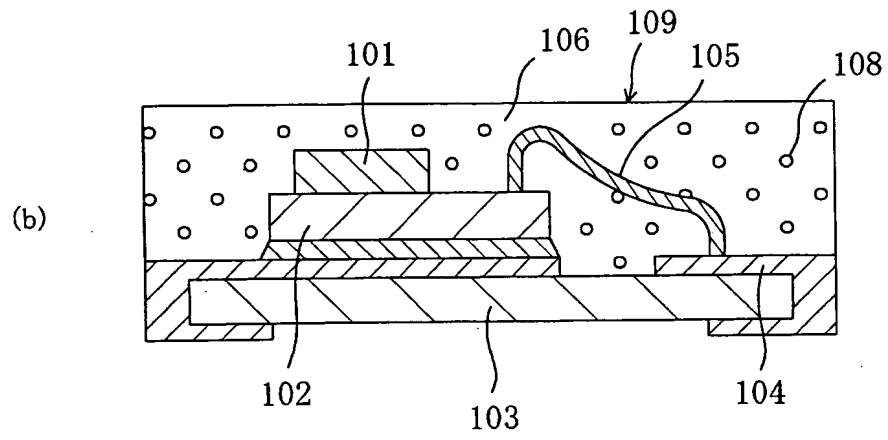
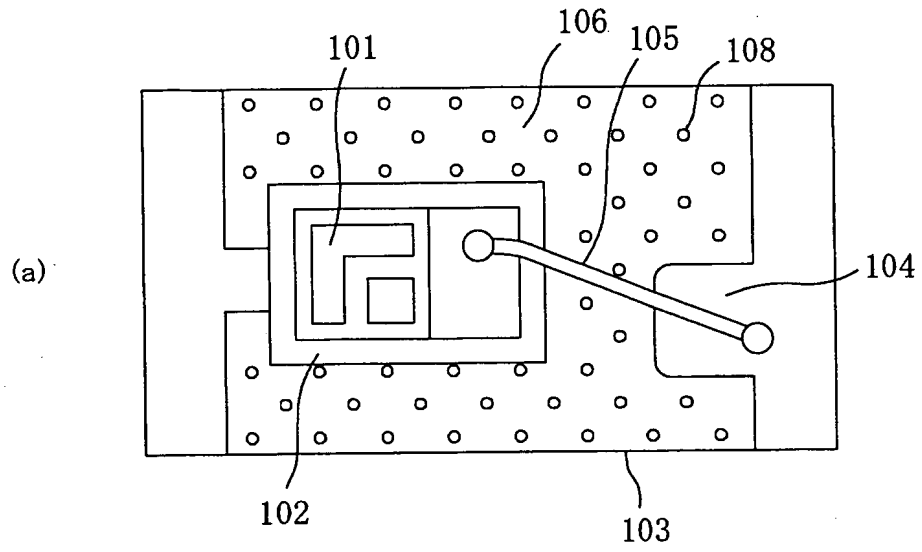


도면11  
발광강도(상대값)

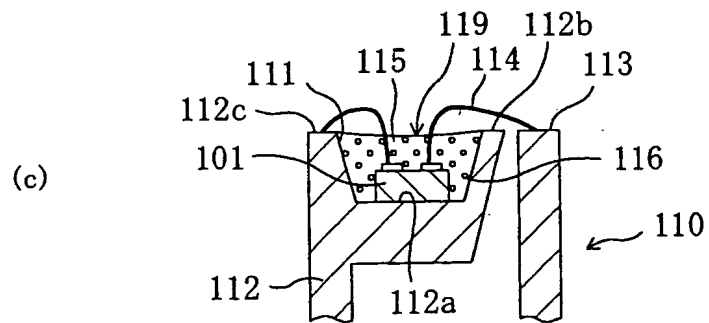
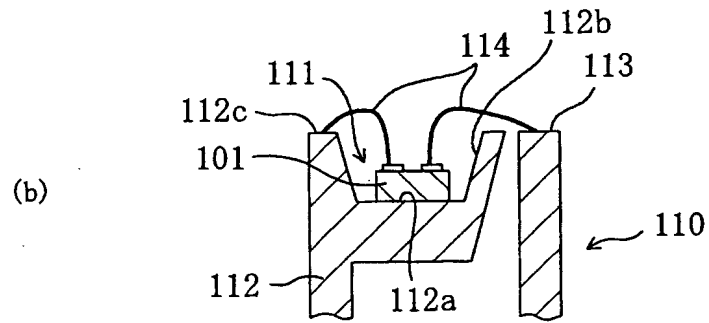
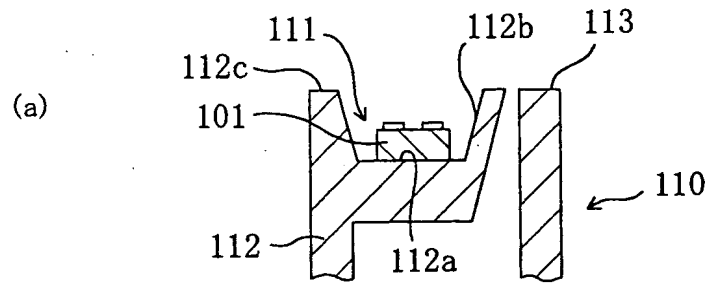


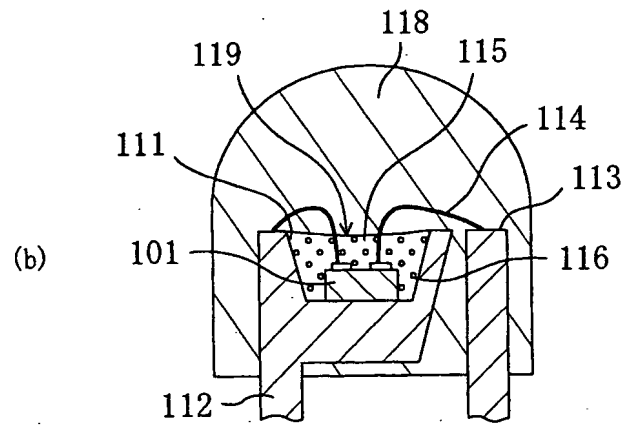
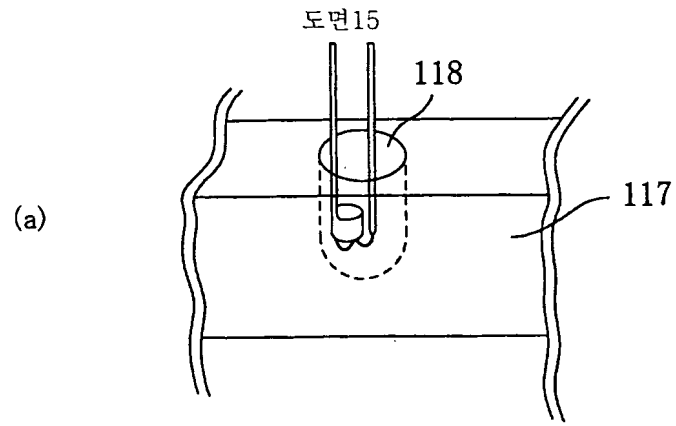


도면13



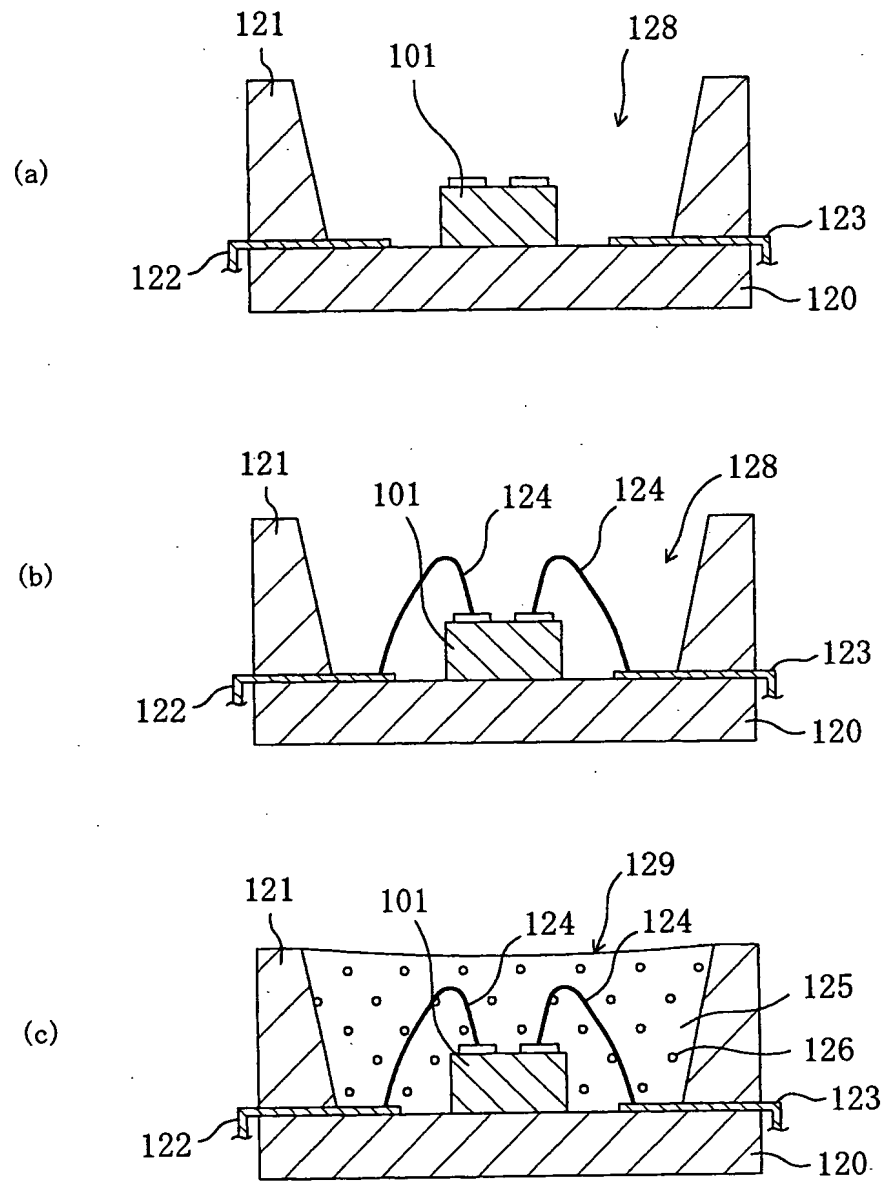
도면14



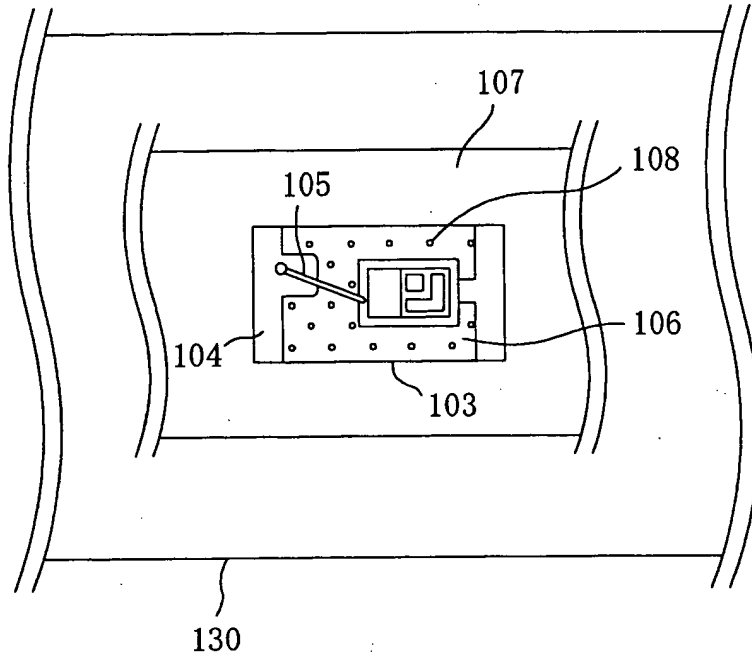




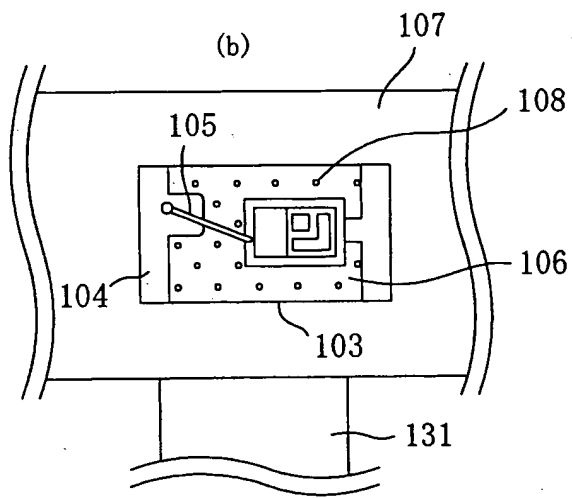
도면16



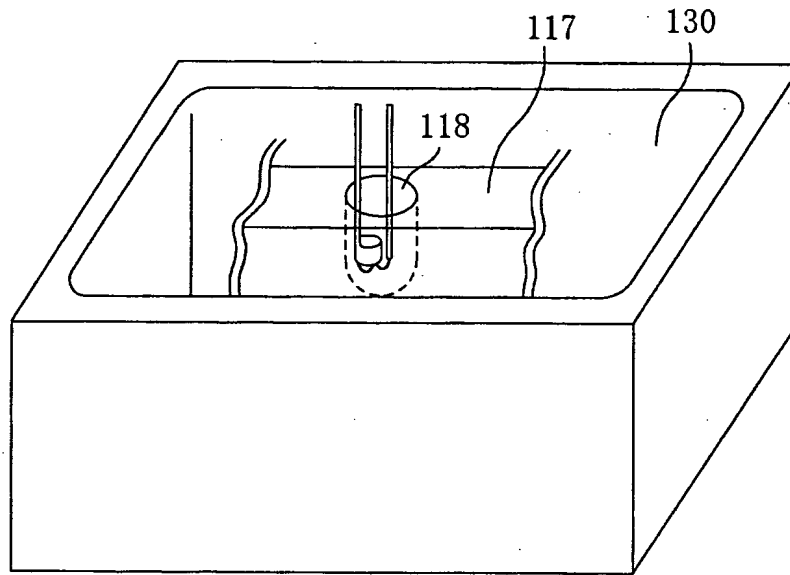
도면17  
(a)



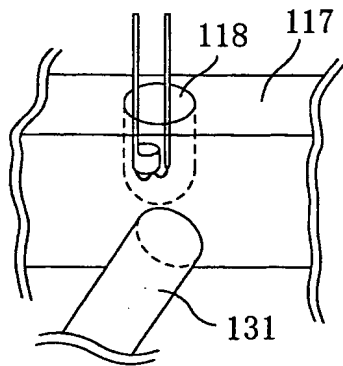
(b)



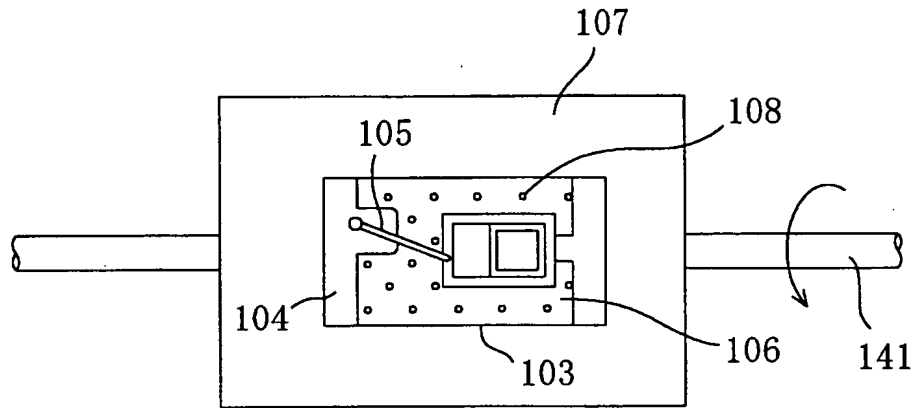
도면18  
(a)



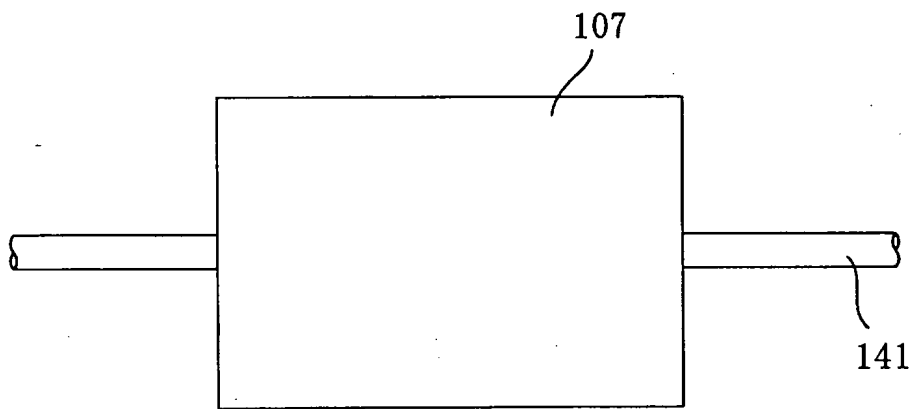
(b)



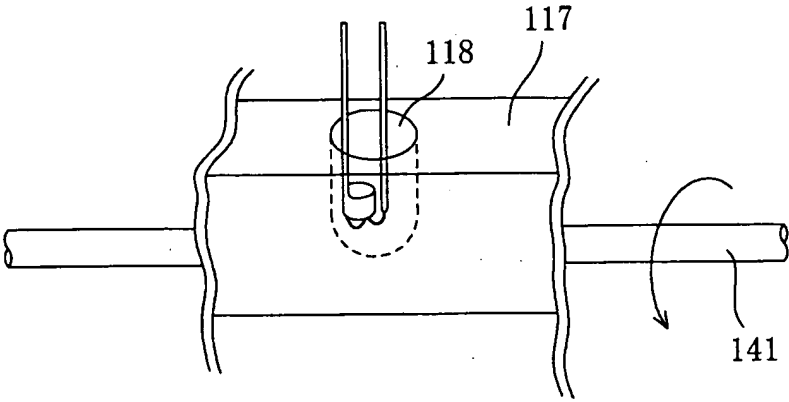
도면19  
(a)



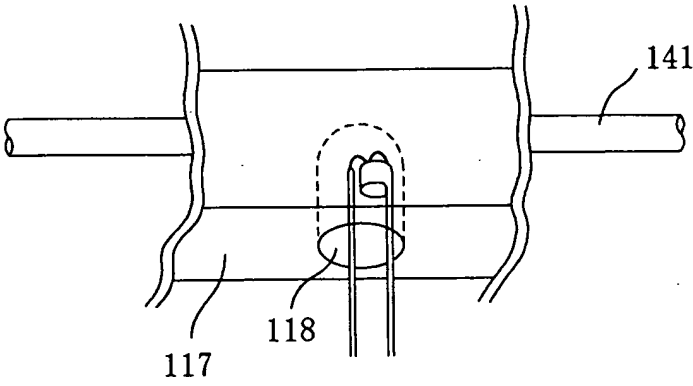
(b)



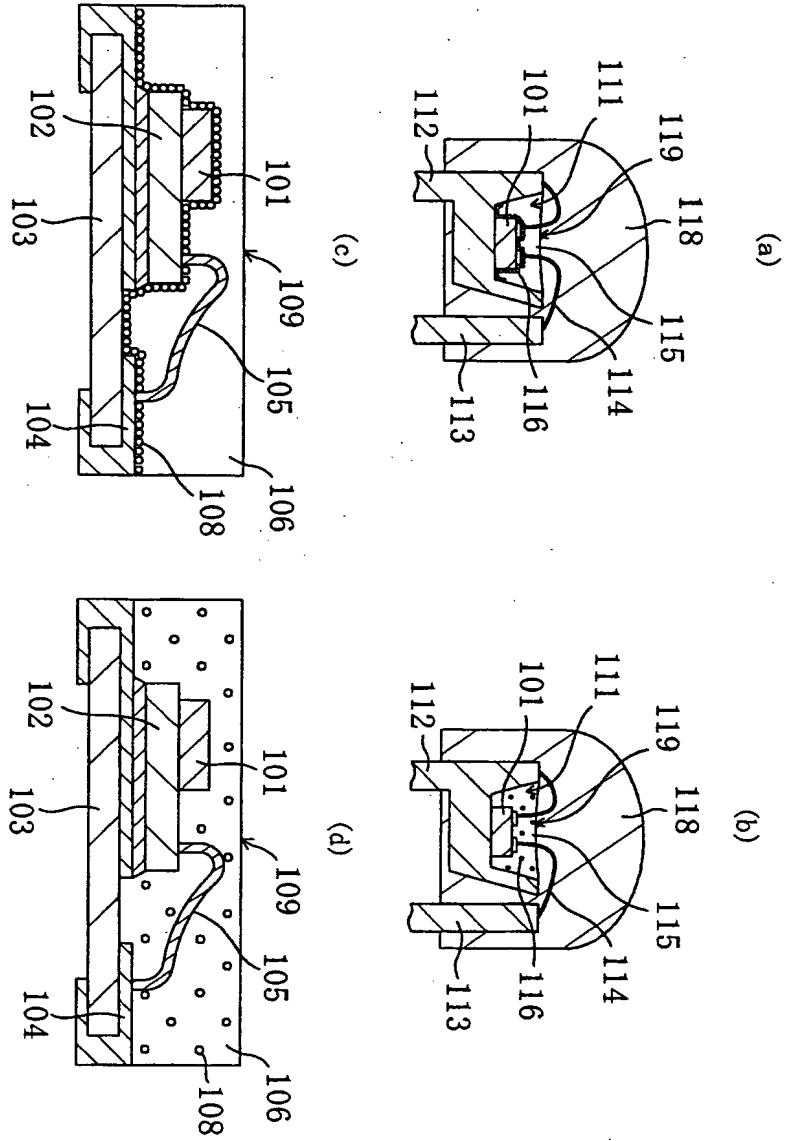
도면20  
(a)



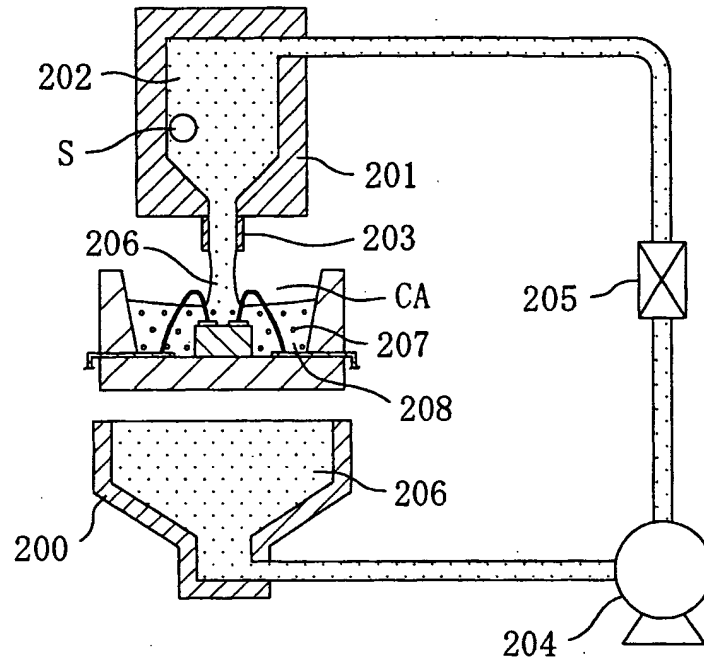
(b)

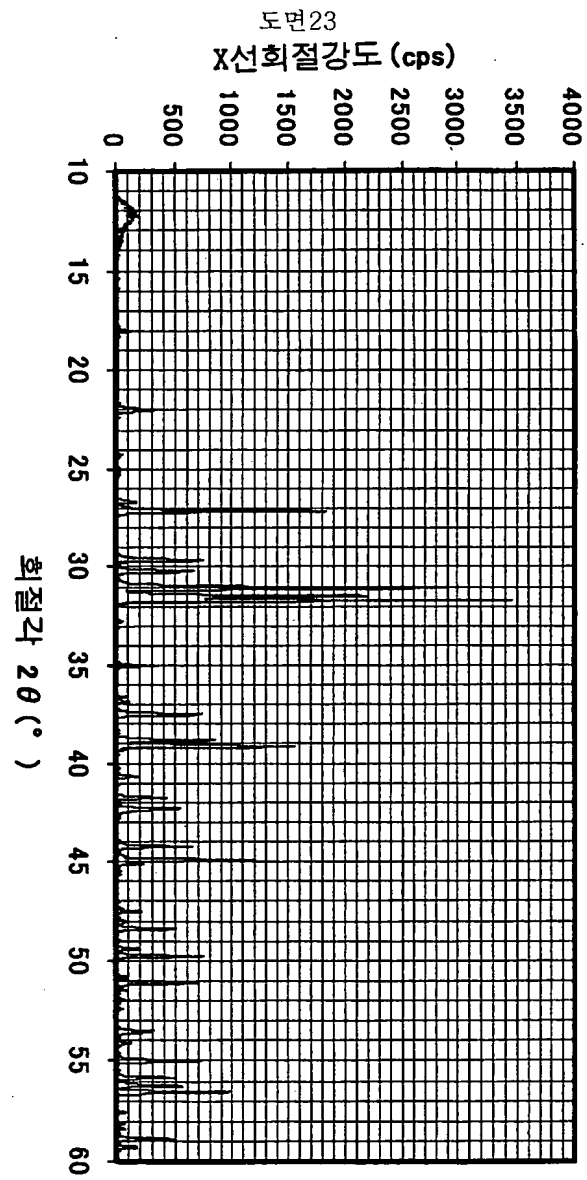


도면21



도면22

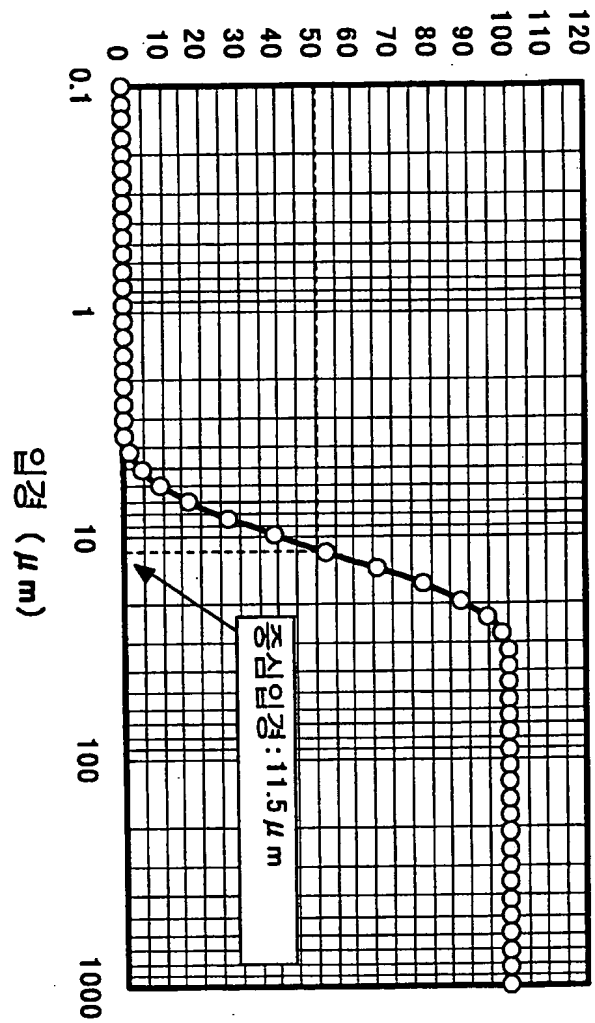




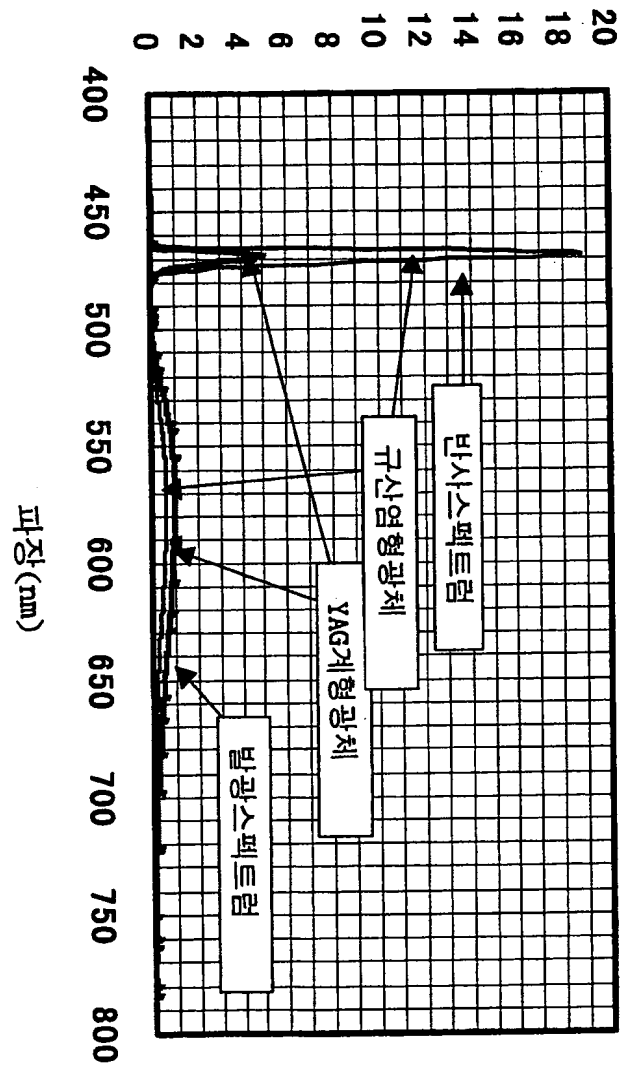


도면24

누적%

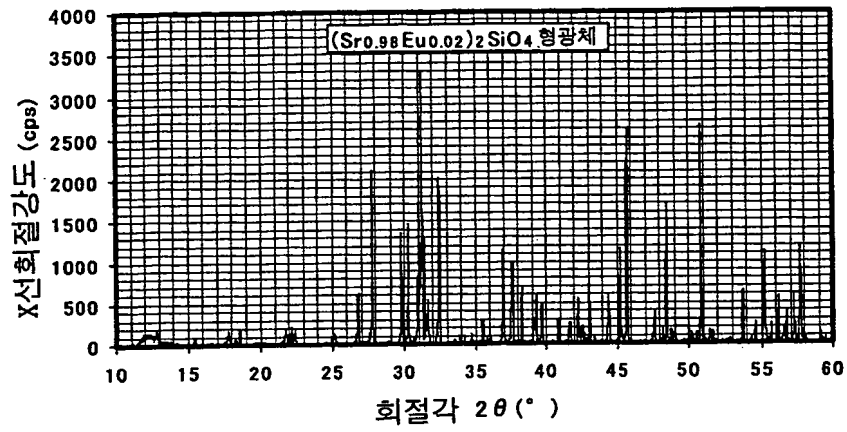


도면25  
강도(임의의 단위)

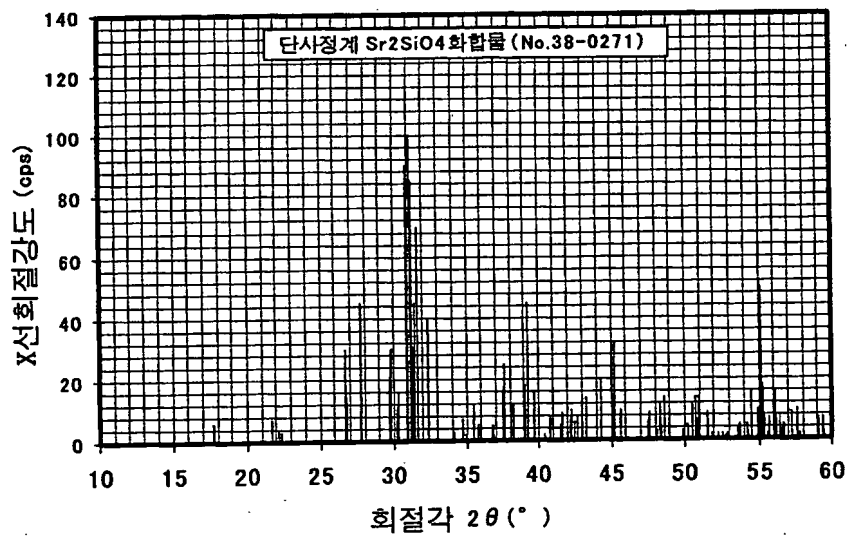


도면26

(a)

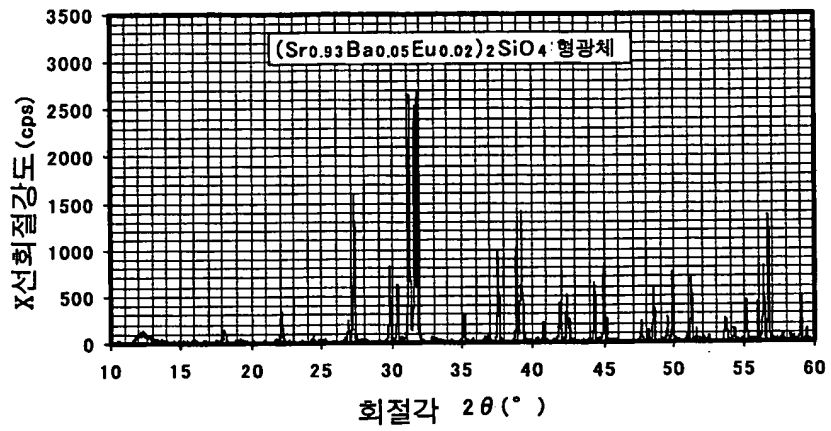


(b)

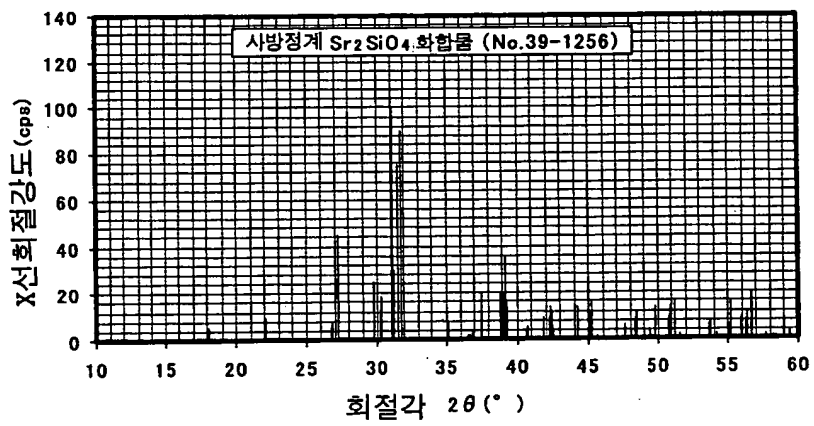


도면27

(a)

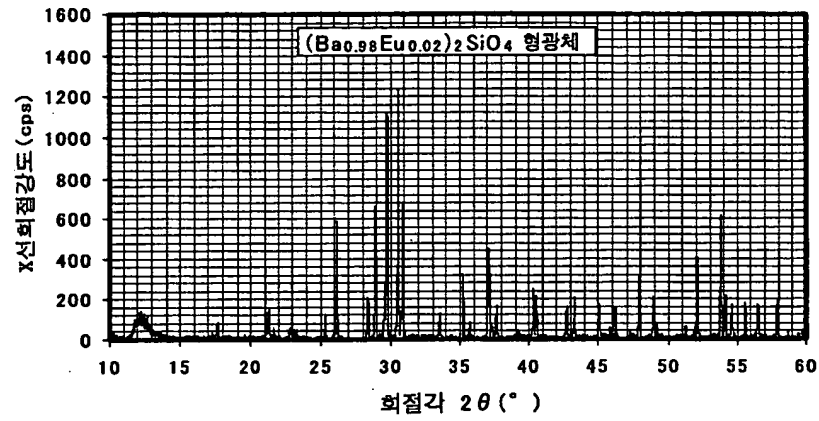


(b)

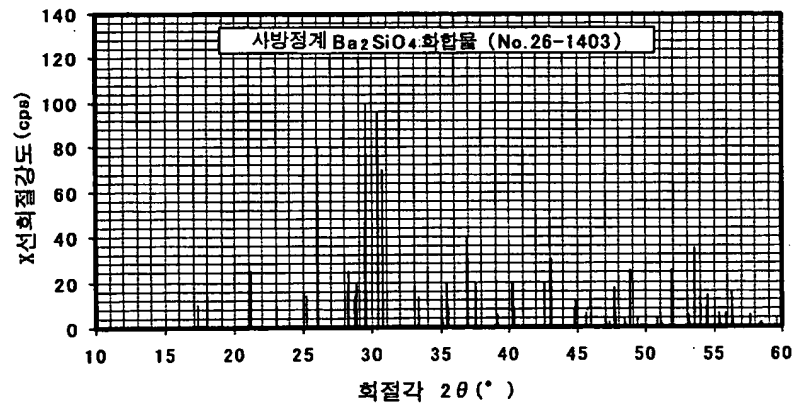


도면28

(a)

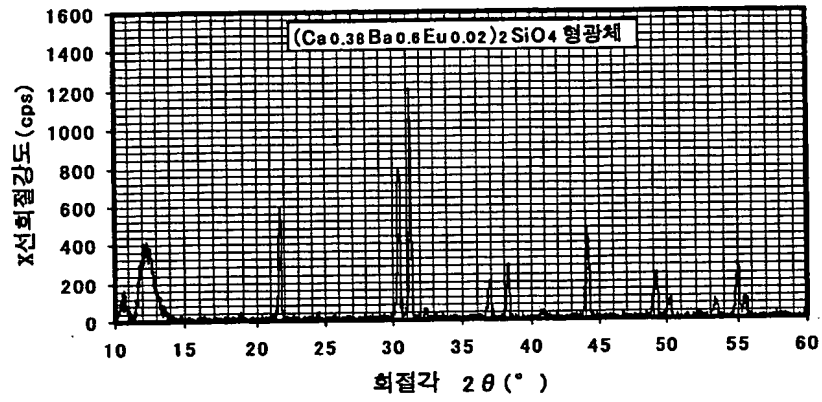


(b)

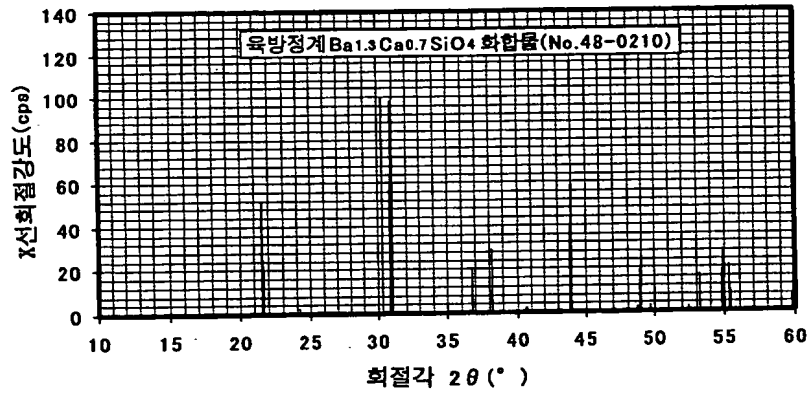


도면29

(a)

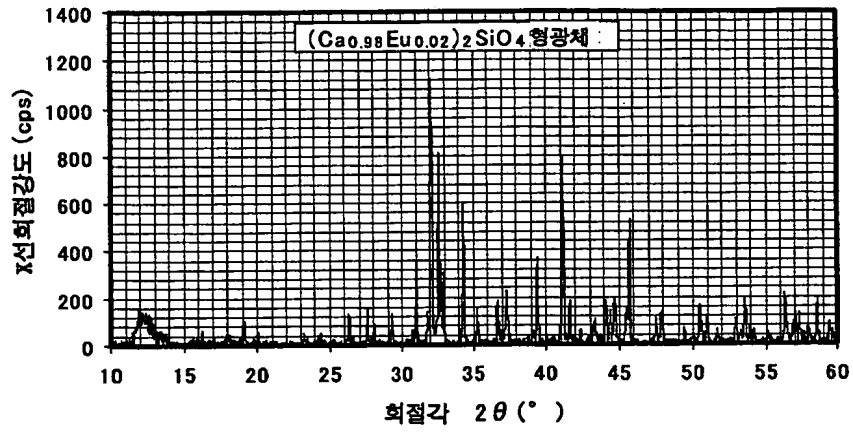


(b)

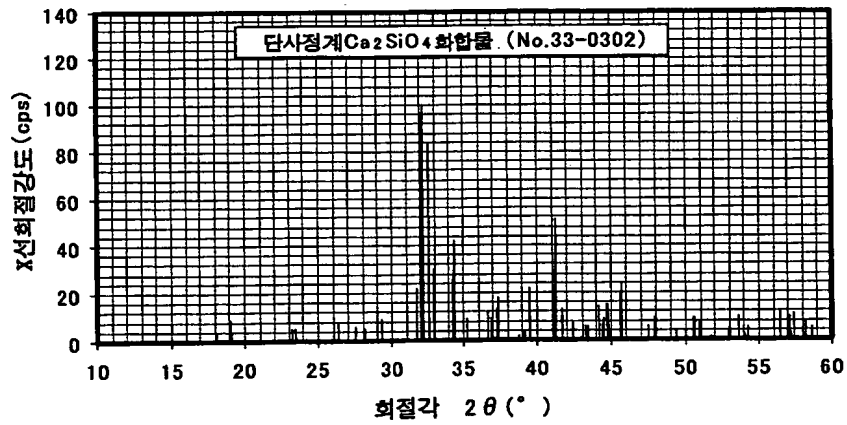


도면30

(a)

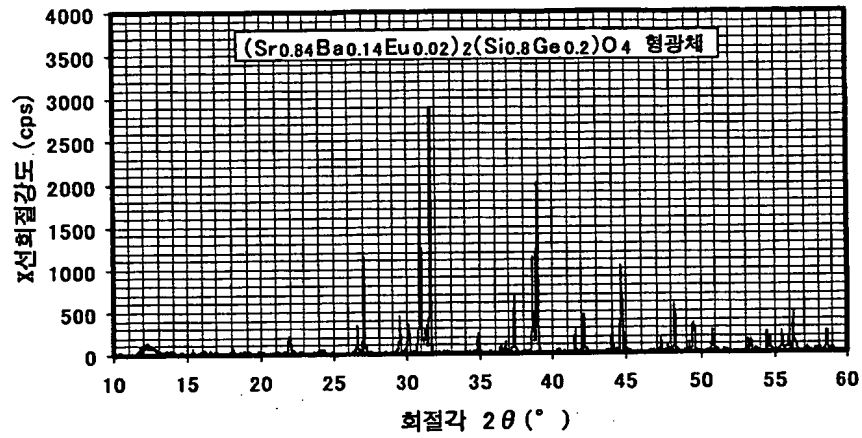


(b)

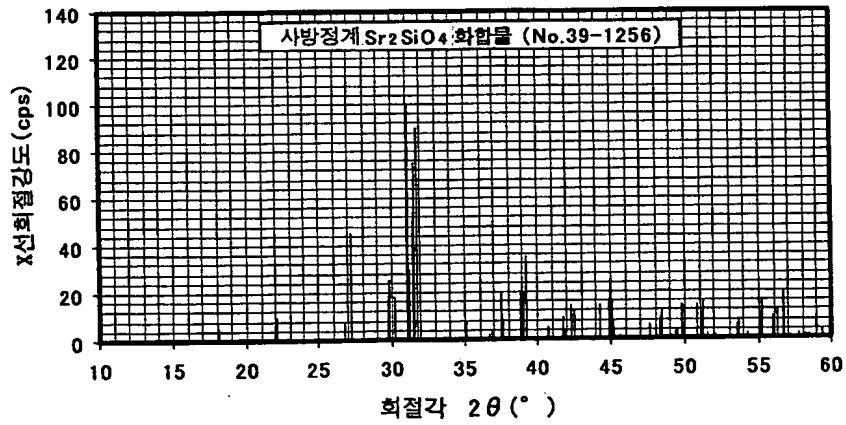


도면31

(a)



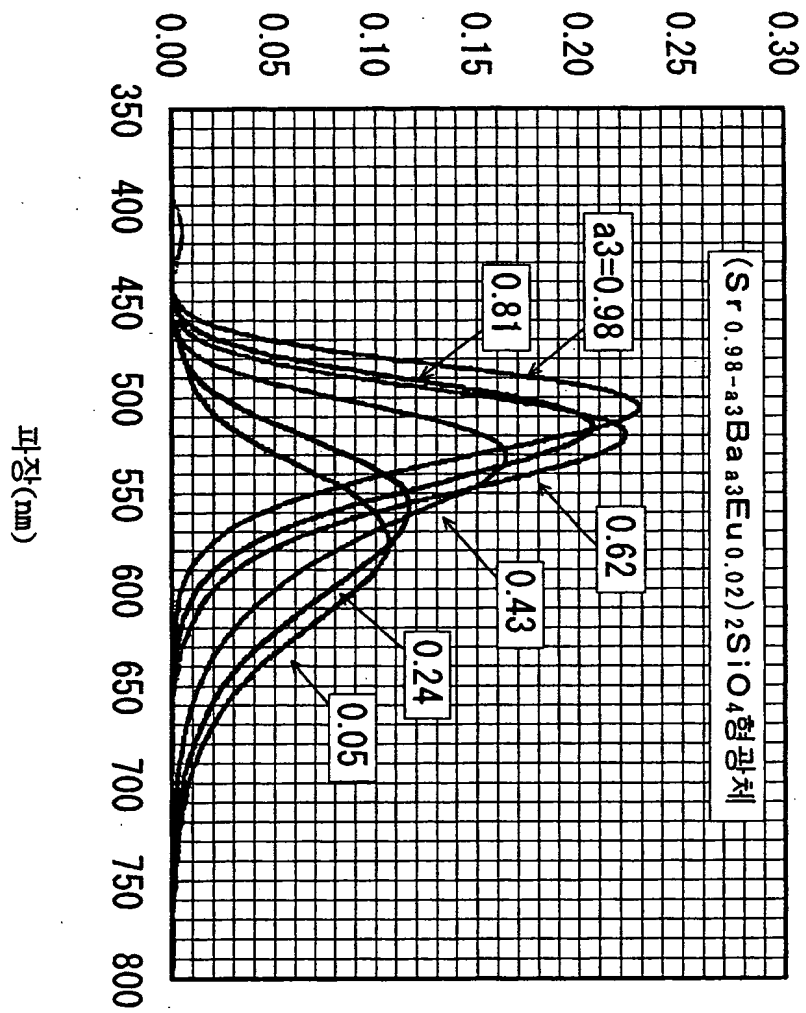
(b)



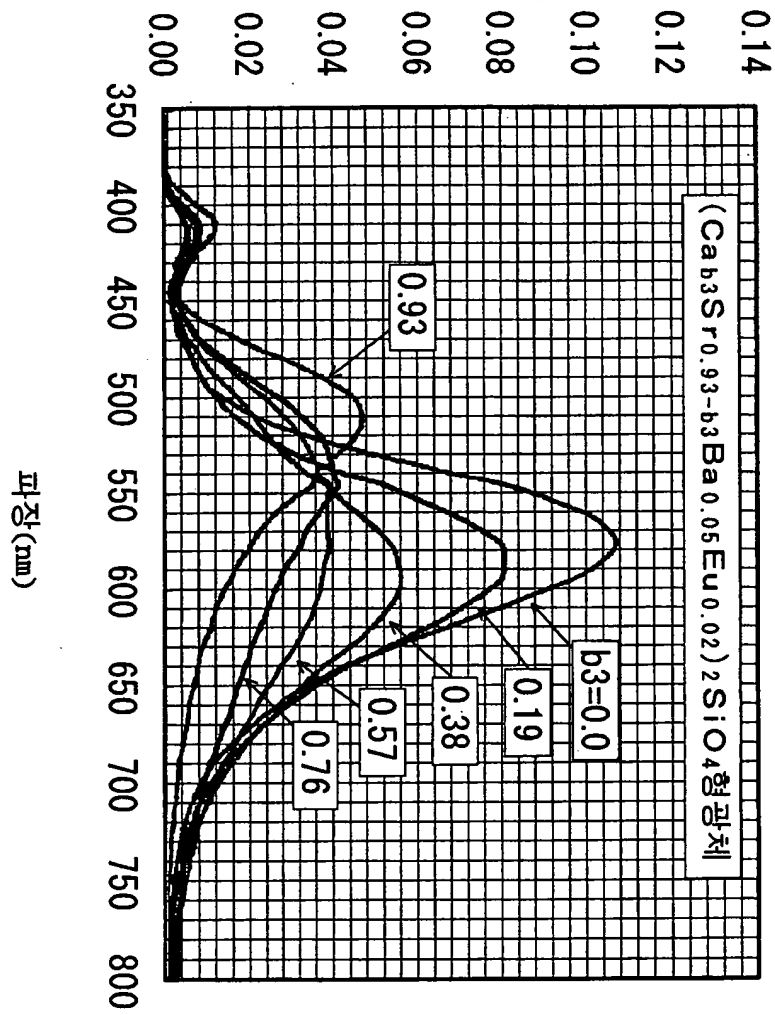


도면32

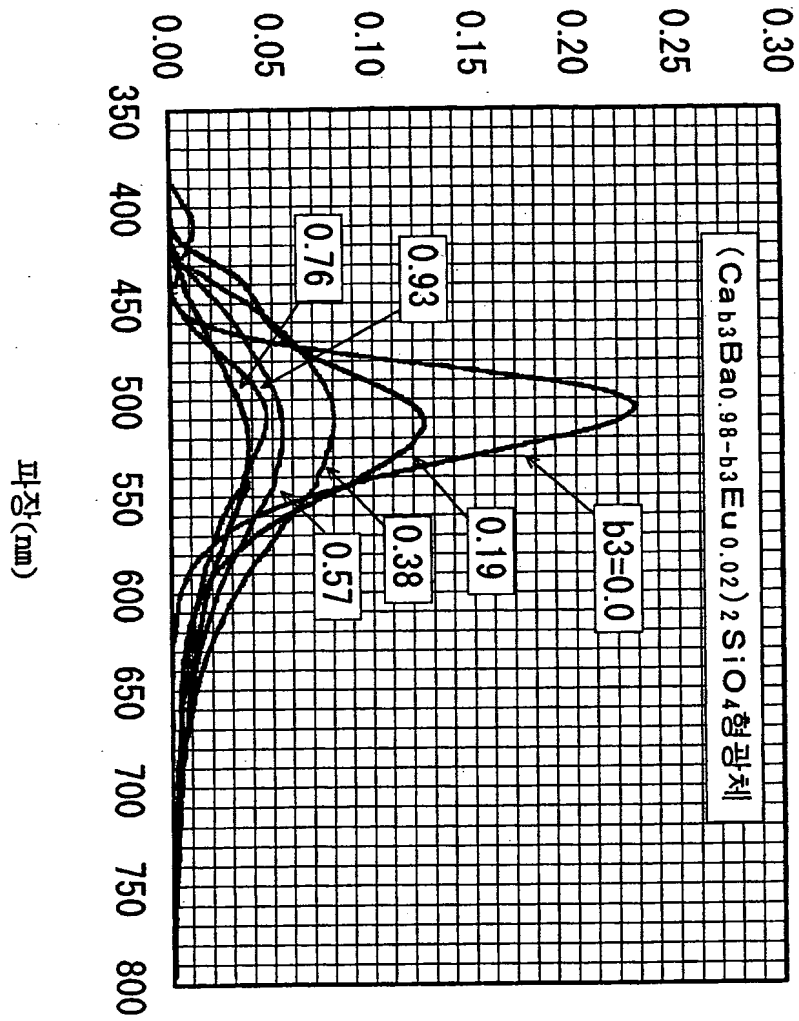
강도(a.u.)



도면33  
강도(a.u.)

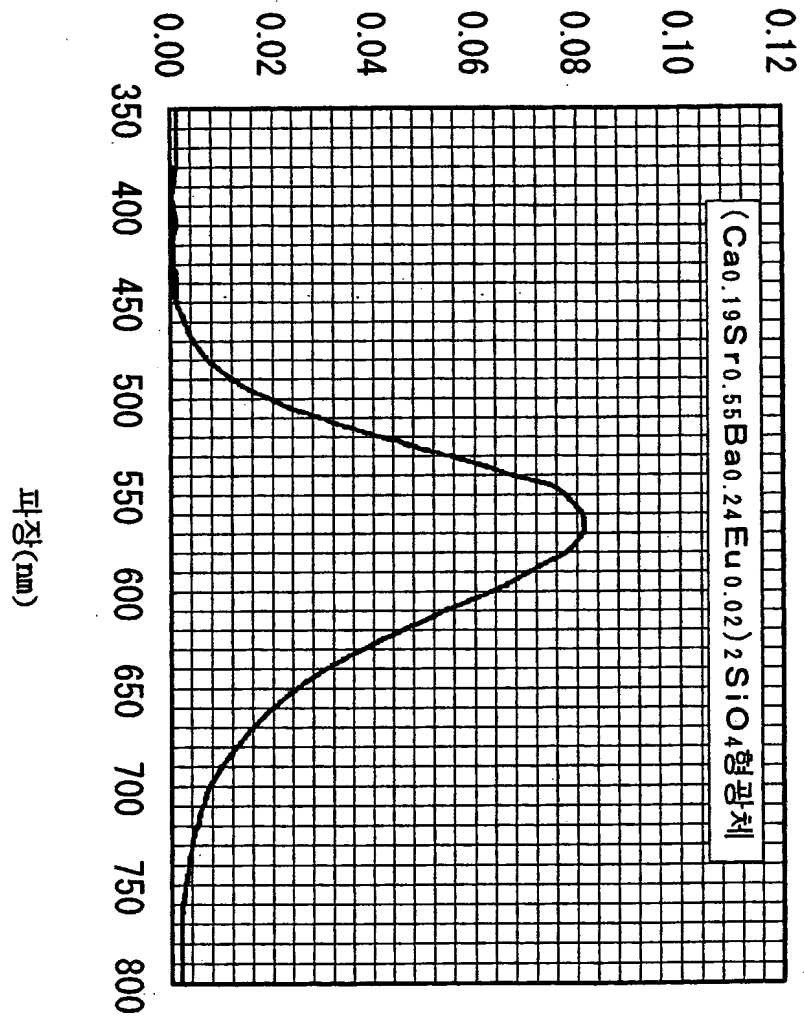


도면34  
강도(a.u.)

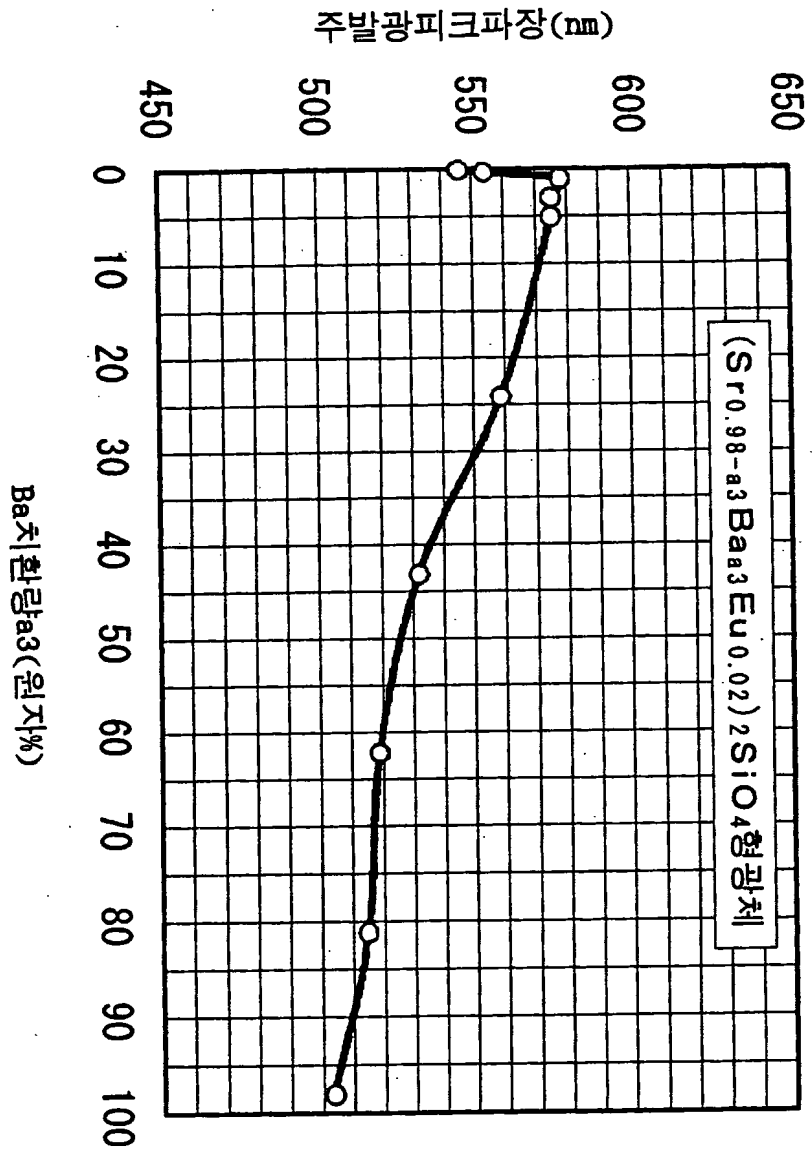


도면35

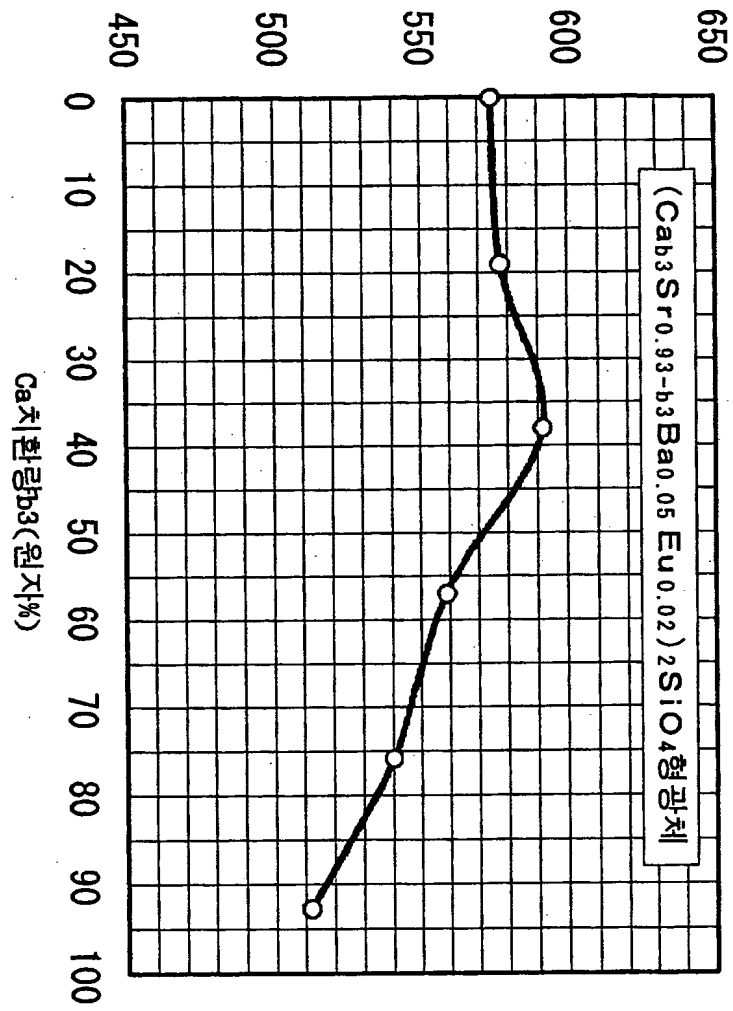
강도(a.u.)



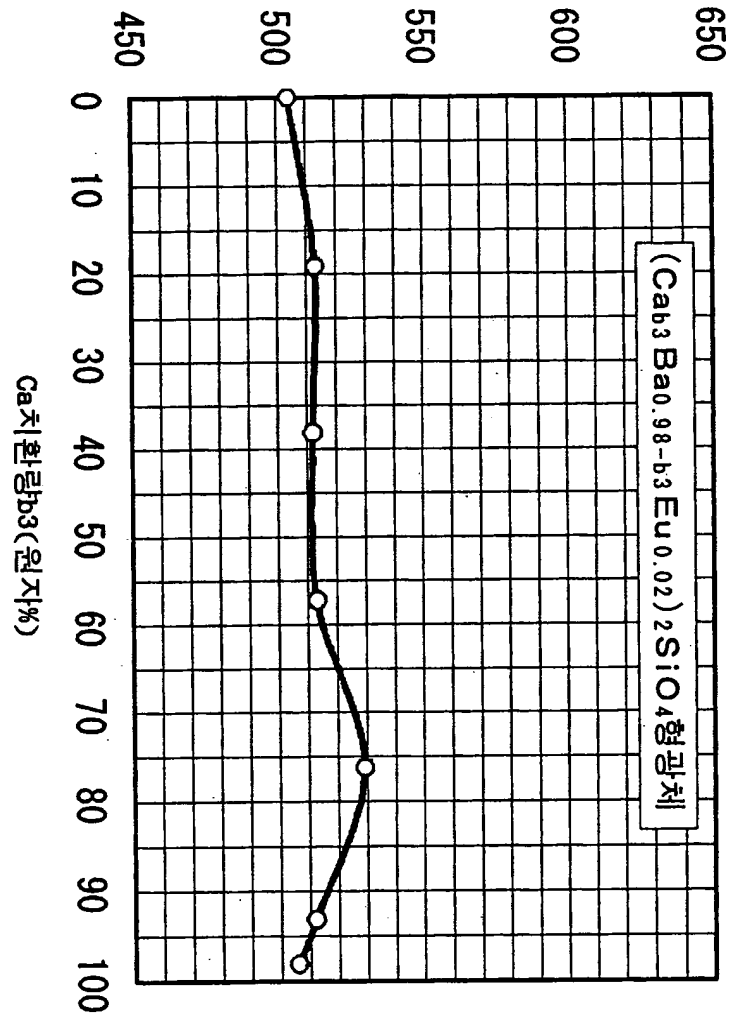
도면36



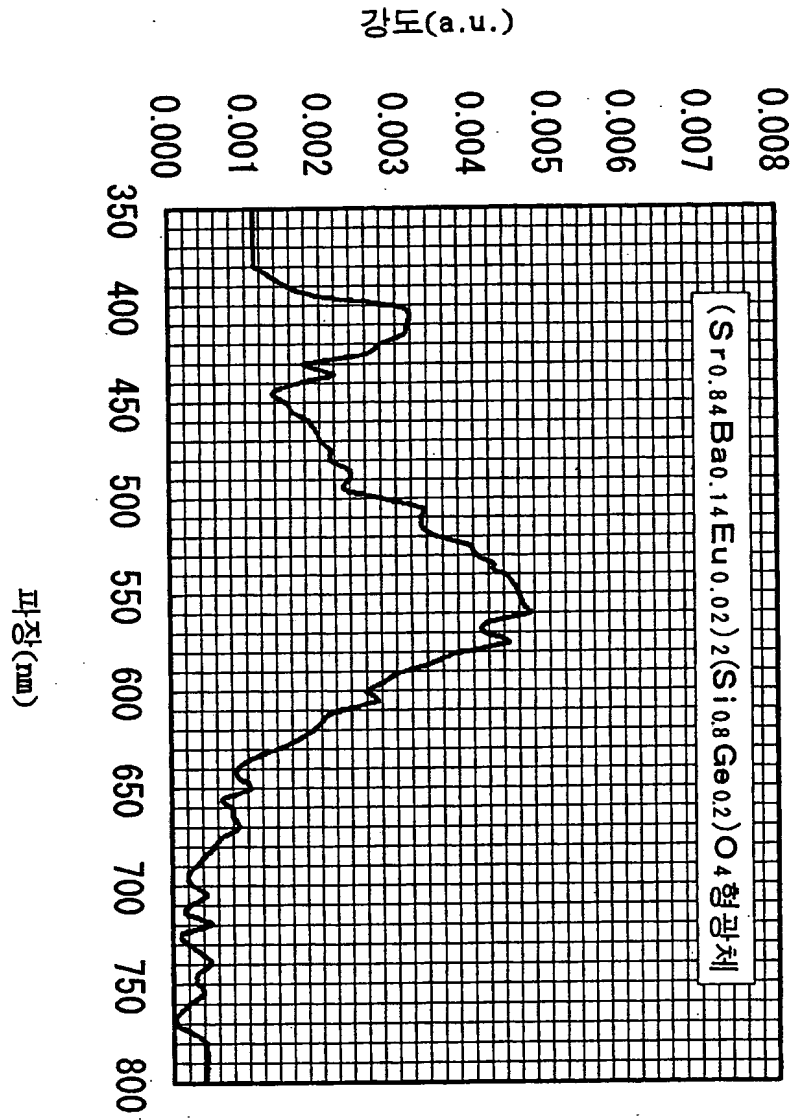
도면37  
주발광피크파장(nm)



도면38  
주발광피크파장(nm)

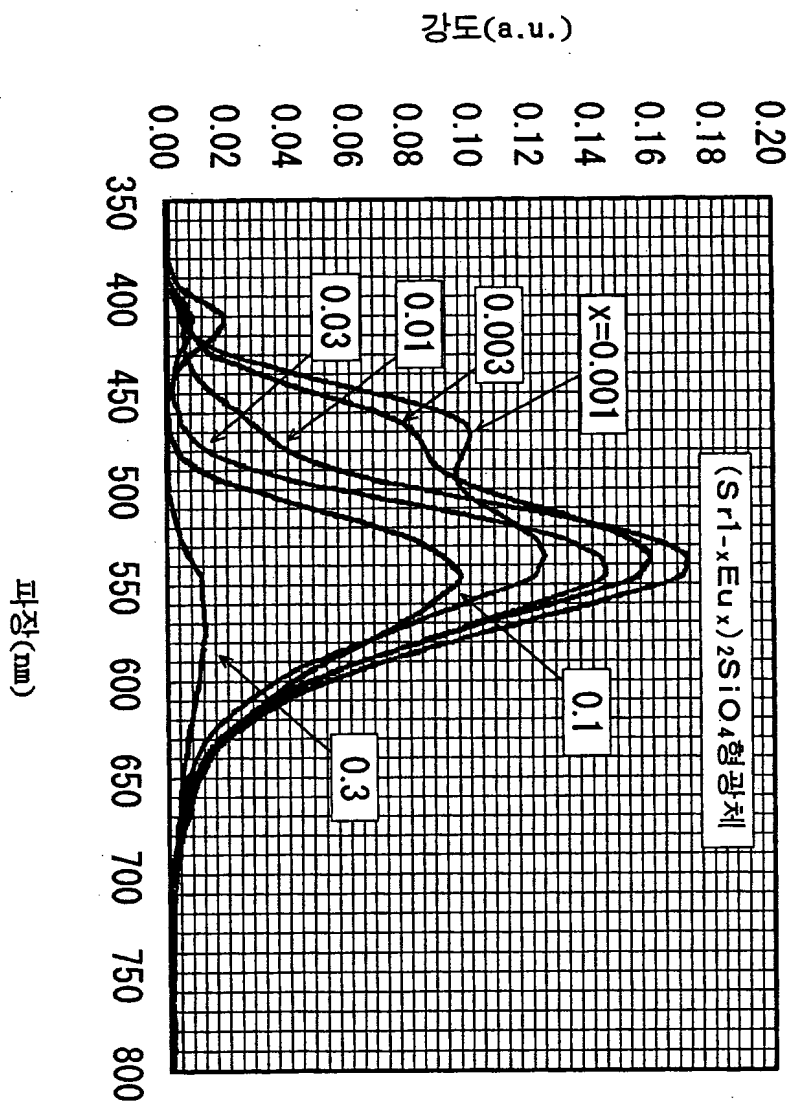


도면39

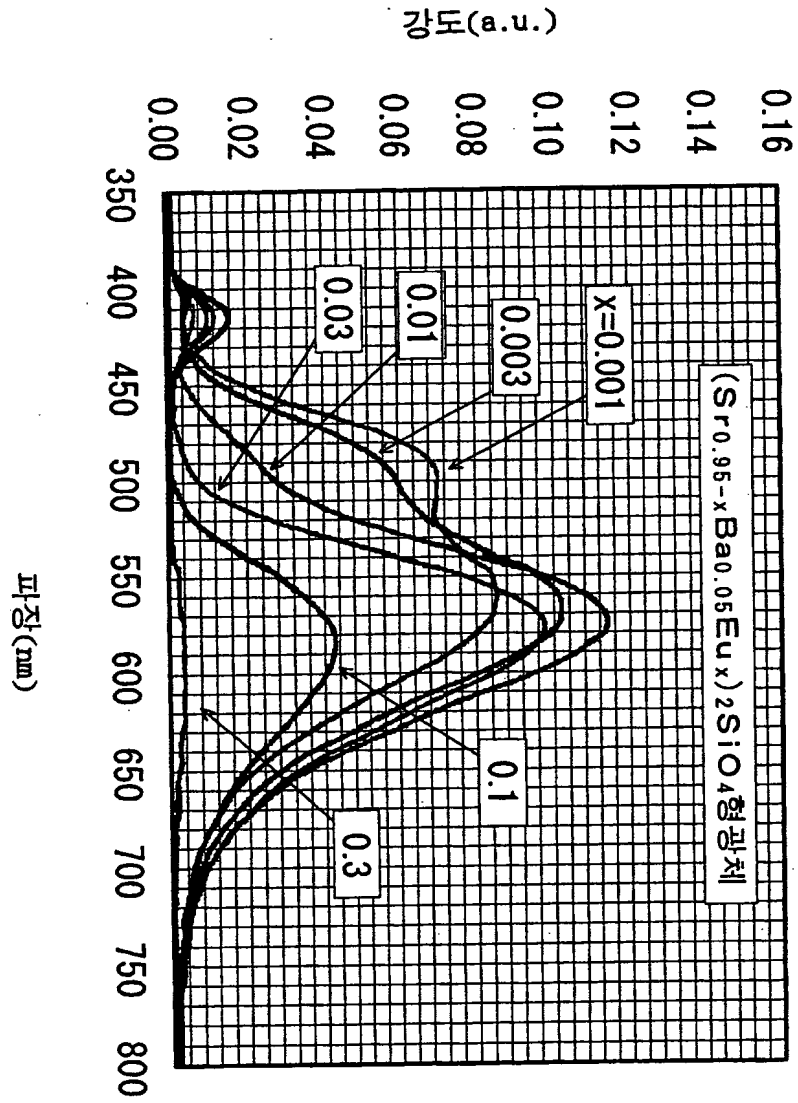




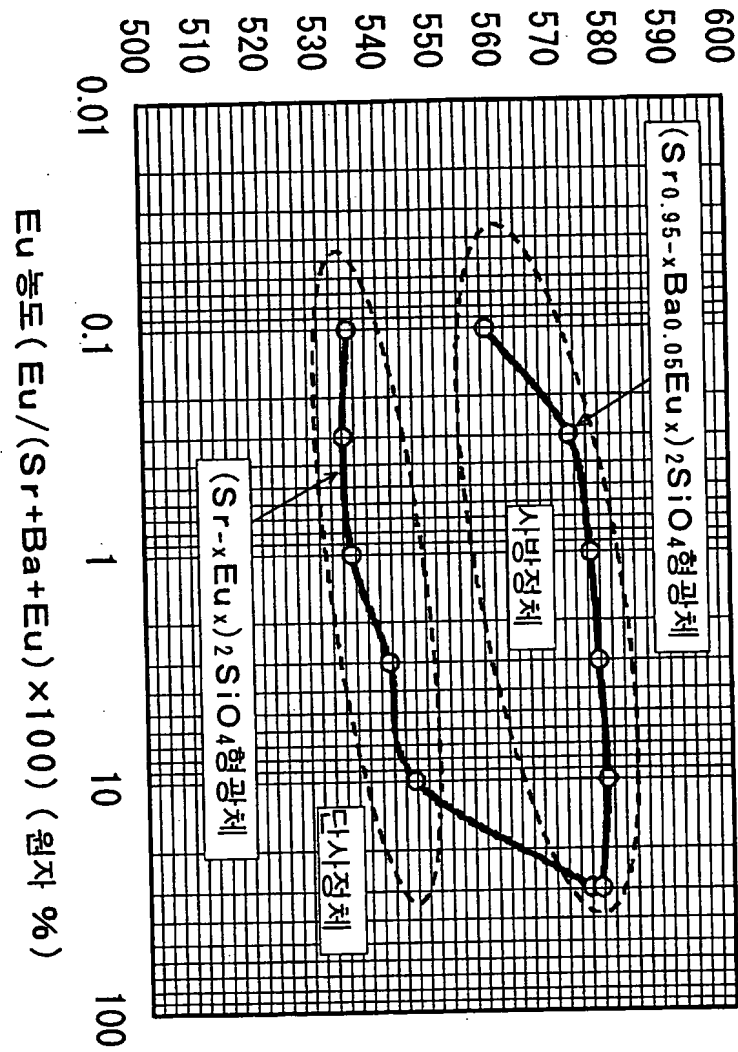
도면40



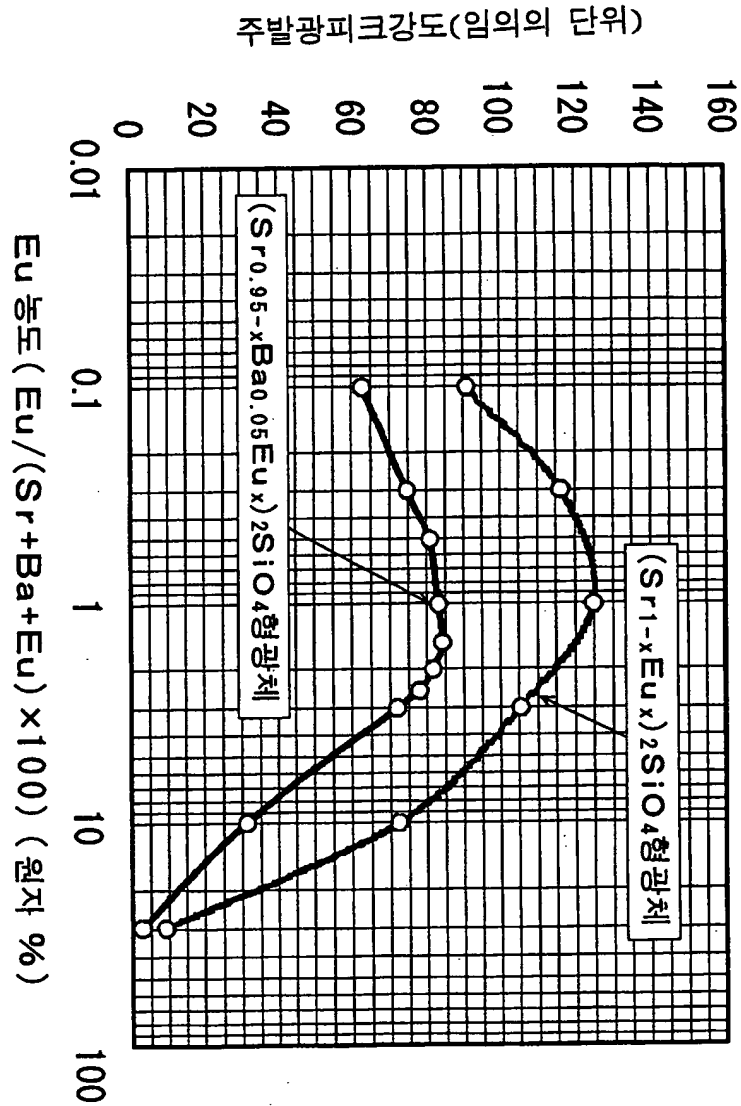
도면41



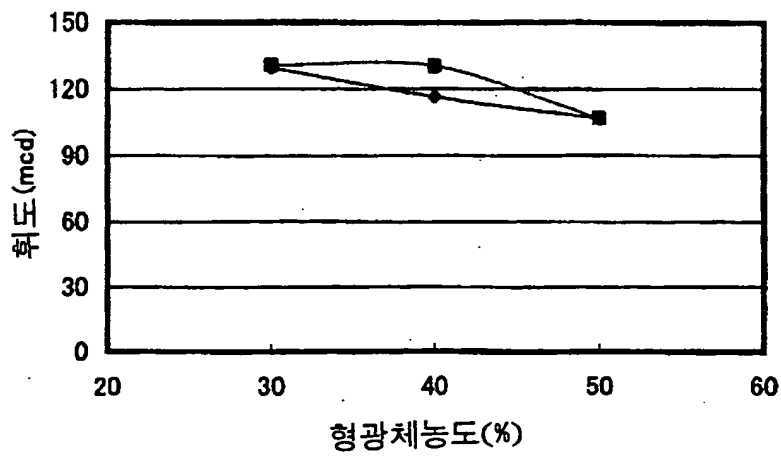
도면42  
주발광피크파장 (nm)

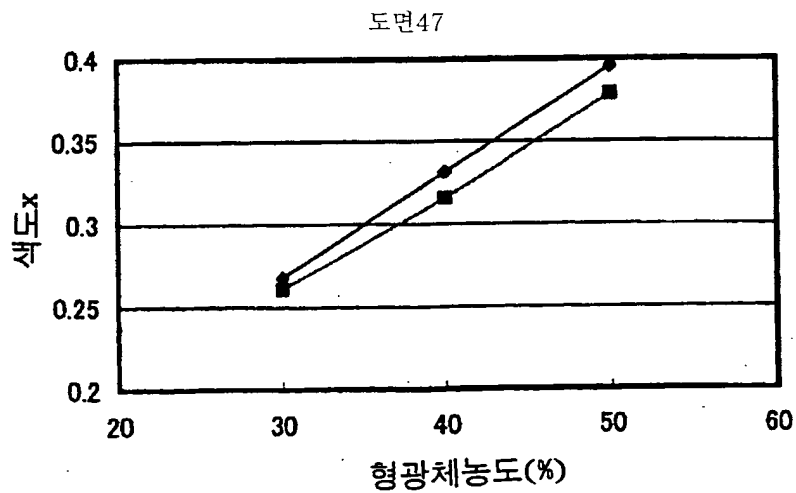
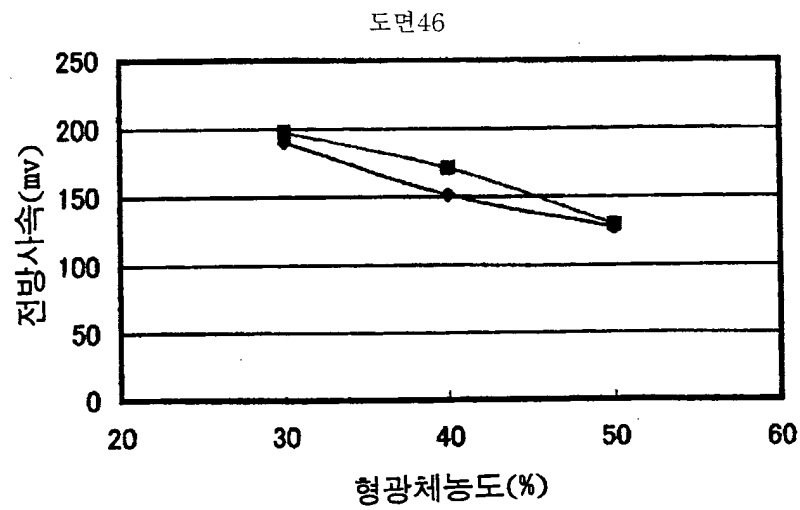
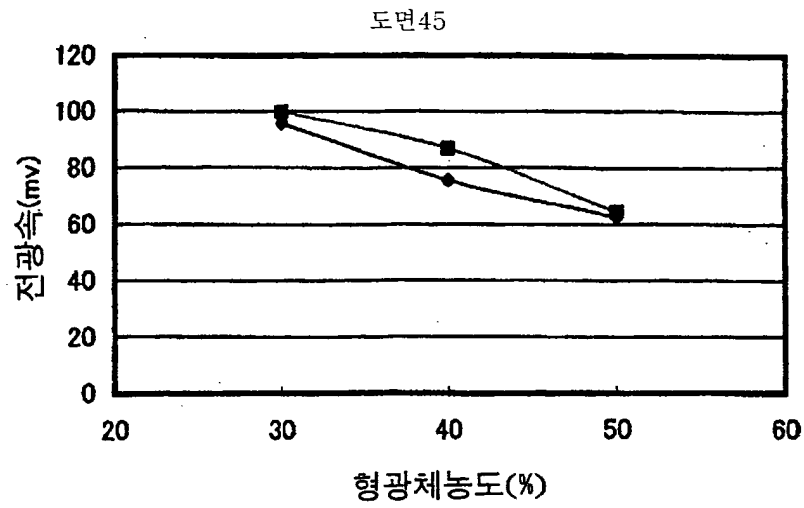


도면43

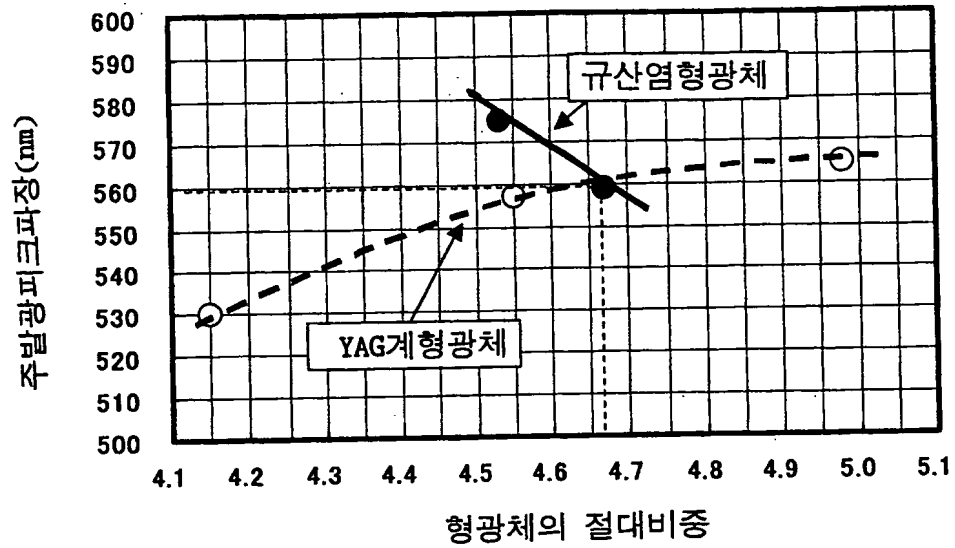


도면44

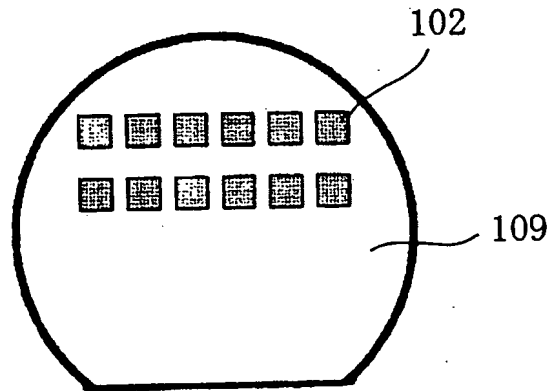




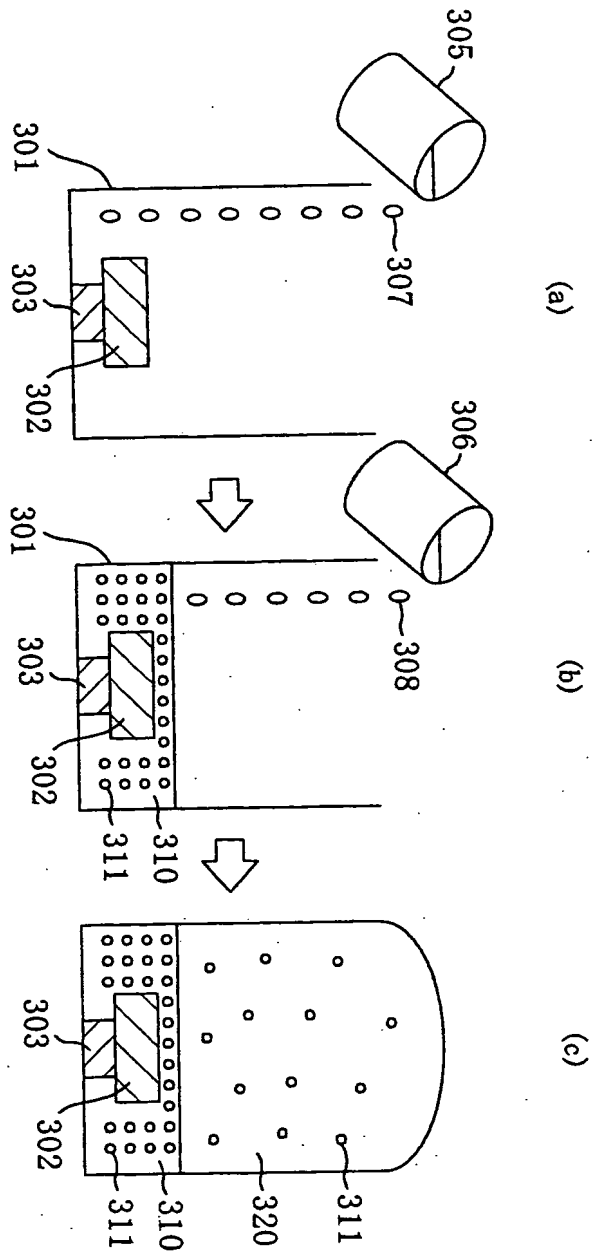
도면48



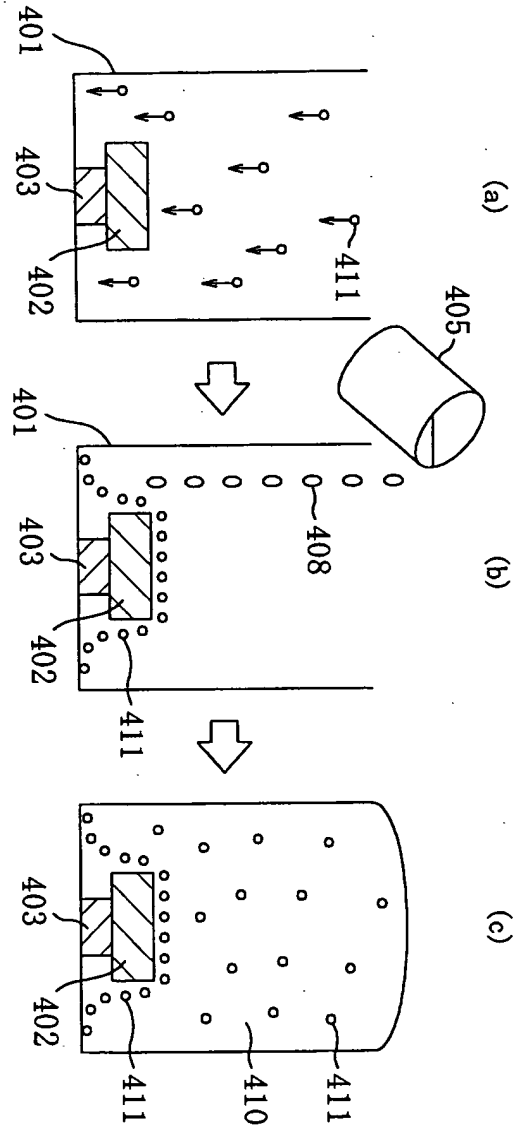
도면49



도면50

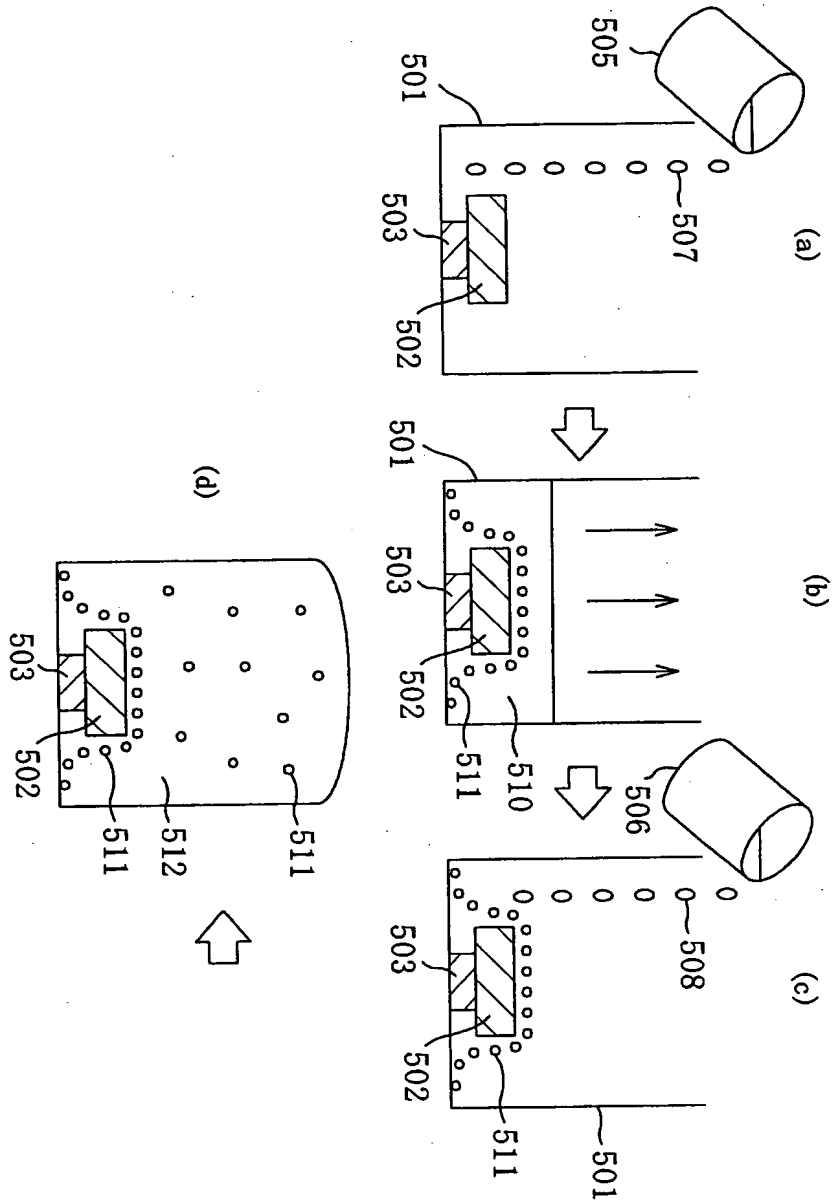


도면51





도면52



## 도면53

[illegible]

도면 54

샘플 No.	형광체	형광체중량 (%)	휘도 (m c d)	전광속 (m v)	전방사속	색도	
						x	y
A	규산염	49.6	125.087	75.318	150.549	0.3504	0.3863
B	규산염	49.8	131.007	77.848	155.445	0.3582	0.3989
C	규산염	50.7	121.547	75.497	149.465	0.3493	0.3927
D	Y A G	7.4	171.5	110.465	243.2	0.3167	0.3436
E	Y A G	9.8	178.347	104.841	237.8	0.3577	0.3899
F	규산염	49.9	106.9867	62.734	127.5747	0.3954	0.4368
G	규산염	40.0	116.4667	75.562	151.546	0.3314	0.3633
H	규산염	30.1	129.46	95.76	190.5233	0.2677	0.2816
I	규산염	50.3	106.9333	64.4753	129.616	0.3791	0.4221
J	규산염	40.0	130.3533	86.802	171.4407	0.3159	0.3495
K	규산염	30.0	130.6667	99.8687	197.8747	0.2611	0.274

(수치는 평균값)

도면55

	샘플 1	샘플 2	샘플 3
형광체중량%	28.75916579	29.80932415	29.25678333
Aerosil 휘도 (%)		0.570473617	1.113535297
휘도	143.66	124.725	136.5
색도 (x / y)	0.2728/0.2876	0.3043/0.3254	0.3068/0.3331
전광속	107.552	87.1425	96.386
전방시속	214.402	175.1425	192.506
휘도 $\sigma$	8.4512	9.5224	5.6546
색도 x $\sigma$	0.0057	0.0047	0.0017
전광속 $\sigma$	8.3984	8.5043	3.7828
전방시속 $\sigma$	14.3229	14.1296	7.9054

도면56

